Untersuchungen

über die

Ammoniakadsorption des Bodens.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen Philosophischen Fakultät

der

Vereinigten Friedrichs-Universität Halle-Wittenberg

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

vorgelegt von

Ludwig Pinner
aus Berlin.

Halle a. d. Saale.
Druck von Friedrich Stollberg.
1915.

Referent: Kaiserl. Geh. Regierungsrat Prof. Dr. WOHLTMANN.

Meinem Vater!

Inhalt.

Seite

A. Einleitung 1

B. Hauptteil 2

I. Geschichte und Theorie der Adsorption von Gasen 2

1. Geschichte der Gasadsorption 2

a) Die ersten Untersuchungen 2

b) Die Beschäftigung der Agrikulturchemie mit der Gasadsorption . . . 3

c) Physikalische Untersuchungen 9

2. Die verschiedenen theoretischen Anschauungen 13

a) Chemische Auffassung 13

b) Die Adsorption als Lösungserscheinung 15

c) Die Adsorption als Oberflächenerscheinung 17

d) Andere Auffassungen der Adsorption 23

3. Vergleich der Adsorption von Gasen und der von gelösten Stoffen . . . 25

4. Adsorption der Dämpfe 27

5. Beurteilung der verschiedenen Theorien 27

II. Die zu untersuchenden Fragen der Bodenadsorption 28

III. Eigene Versuche 34

1. Übersicht der experimentellen Untersuchungen 34

2. Charakterisierung der verwendeten Bodenproben 35

a) Wahl der Bodenproben 35

b) Mechanische Bodenaanlyse 36

c) Chemische Bodenanalyse 37

d) Beschreibung der Bodenproben 39

e) Die Reaktion der Böden 44

3. Bestimmung der Adsorption der Böden für gasförmiges Ammoniak . . . 45

a) Gravimetrische Methode 45

b) Volumetrische Methode 49

c) Besprechung der Resultate 56

4. Vergleich der Gasadsorption mit der Hygroskopizität der Böden 59

5. Adsorptionsisothermen für zwei Böden 63

6. Die Adsorption des lufttrockenen Bodens 65

7. Die Verdunstung von adsorbiertem Ammoniak 67

8. Ammoniak-Adsorption aus wässrigen Lösungen von NH_3 und NH_4Cl . . 68

9. Versuche mit Permutit 76

10. Versuche mit Holzkohle 79

11. Einfluss der Menge des Lösungsmittels auf die Basenadsorption des Bodens 81

C. Wünschenswerte Arbeiten 84

D. Zusammenfassung 85

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546024_0074

A. Einleitung.

Die folgenden Untersuchungen behandeln die Frage der Adsorption [1]) gasförmigen Ammoniaks durch den Boden. Während über die Ammoniakadsorption der verschiedenen Böden aus Lösungen eine grosse Reihe von Untersuchungen vorliegt, besitzen wir über die Adsorption des Ammoniakgases durch Böden nur sehr spärliche Versuche, welche sich zudem fast nur auf verschiedene Bodenkonstituenten erstrecken. Die wenigen Versuche, die mit natürlichem Boden angestellt wurden, behandelten so extreme Bodentypen und wurden unter so verschiedenen Bedingungen angestellt, dass es nicht möglich erscheint, einen Schluss daraus zu ziehen. Das erklärt sich aus der für die Praxis meist gering eingeschätzten Wichtigkeit der gasförmigen Ammoniakadsorption — obwohl auch über ihre Bedeutung die Ansichten auseinandergehen — und aus den experimentellen Schwierigkeiten, denen eine quantitantive Feststellung des adsorbierten Ammoniakgases begegnet. Nur eine solche aber gewährt die Möglichkeit eines wissenschaftlichen Fortschritts.

Die Zeit, diese Frage wieder aufzunehmen, scheint besonders jetzt gekommen; denn die Fortschritte, welche angeregt durch die neueren kolloidchemischen Forschungen in dem Studium der kapillaren Vorgänge — und um solche handelt es sich doch bei der Adsorption — gemacht

[1]) Es wird in dieser Arbeit der Ausdruck „Adsorption“ verwendet. Die hier in Rede stehenden Erscheinungen werden manchmal mit „Absorption“, früher auch häufig mit „Kondensation“ bezeichnet. Das Wort „Absorption“ wird aber jetzt fast ausschliesslich für Lösungserscheinungen gebraucht, während das Wort „Adsorption“ Oberflächenreaktionen bezeichnet. Der von Mc. Bain (Zeitschr. f. phys. Chemie 68, 1910, S. 474) vorgeschlagene Ausdruck „Sorption“, der beide Vorgänge umfassen soll, ist noch ziemlich ungebräuchlich. Wir entschieden uns für den Ausdruck „Adsorption“, der jetzt der üblichste ist, weil er u. E. den Hauptvorgang bei den hier behandelten Erscheinungen hervorhebt.

worden sind, lassen uns das ganze Gebiet der Adsorption in einem neuen Lichte erscheinen.

Es ist versucht worden, einheitliche Gesetze für die ganze Adsorption von festen, flüssigen und gasförmigen Stoffen aufzustellen, wobei die Adsorption gasförmiger Stoffe im allgemeinen am einheitlichsten beurteilt wurde. Man hat in der Bodenlehre daraus Nutzen zu ziehen versucht und besonders die Adsorption aus Salzlösungen unter den neueren Gesichtspunkten geprüft. Es erscheint uns nun angezeigt, auch die Frage der gasförmigen Ammoniakadsorption neu aufzurollen, einerseits indem auf dem Wege, den die alten Untersuchungen von Ammon [1]) und Dobeneck [2]) gewiesen haben, weitergegangen wird, und von der Untersuchung der Bodenkonstituenten zu der des Gesamtbodens geschritten wird, andererseits, indem mit den neueren Arbeiten über die Oberfläche des Bodens ein Zusammenhang gesucht wird und endlich geprüft wird, ob die gasförmige Ammoniakadsorption eine Beziehung hat zu der Adsorption des Ammoniaks aus wässeriger Lösung oder aus Ammonsalzlösungen und ob für beide Vorgänge ähnliche Gesetzmässigkeiten gelten.

Die Adsorption des Ammoniakgases lässt sich nun nicht isoliert behandeln, sondern nur im Rahmen der allgemeinen Forschungen über die Adsorption von Gasen und Dämpfen. Es erscheint uns daher angebracht, bevor wir zur Beschreibung unserer Versuche kommen, eine gedrängte Darstellung der bisherigen Forschungen auf diesem Gebiet zu geben. Wir glaubten dabei auch die von der Agrikulturchemie etwas abseits liegenden Fragen rein theoretischer Natur berücksichtigen zu sollen, und hoffen, dadurch für weitere Studien auf dem Gebiete der gasförmigen Adsorption Anregung zu geben.

B. Hauptteil.

I. Geschichte und Theorie der Adsorption von Gasen.

1. Geschichte der Gasadsorption.

a) Die ersten Untersuchungen.

Dass Holzkohle imstande ist, Gas zu adsorbieren, ist seit langer Zeit bekannt. Schon 1777 wurde diese Erscheinung von Scheele und Fontana entdeckt und darauf von anderen Forschern weiter untersucht.

Die erste eingehende Untersuchung wurde von de Saussure [3]) (1814) ausgeführt, der bereits die wichtigsten Erscheinungen qualitativ festlegte. Er kam zu folgenden Resultaten: 1. Poröse Körper adsorbieren Gase. 2. Der Grad der Adsorption schwankt mit Form und Grösse der Poren. 3. Verschiedene Substanzen besitzen verschiedenes Adsorptions-

[1]) Wollnys Forschungen auf dem Gebiete der Agrikulturphysik 1879, Bd. II, S. 1.
[2]) Ebenda 1892, Bd. XV, S. 163.
[3]) Gilberts Annalen 47, 113 (1814).

vermögen. 4. Dieselbe Substanz adsorbiert verschiedene Quantitäten von verschiedenen Gasen. 5. Leicht verdichtbare Gase werden im allgemeinen mehr adsorbiert. 6. Die Adsorption fällt mit dem Anwachsen der Temperatur, 7. und steigt mit dem Anwachsen des Druckes. 8. Der Adsorptionsprozess löst Hitze aus.

R. A. Smith [1]) erweiterte diese Untersuchungen und konstatierte, dass Holzkohle gegenüber Gasgemischen ein Wahlvermögen bei der Adsorption habe, dass sie aus Luft z. B. zuerst nur Sauerstoff adsorbiere und dass sie, mit Stickstoff gesättigt, und dann in ein anderes Gas gebracht, den Stickstoff erst teilweise abgebe, bevor sie das zweite Gas adsorbiere.

Stenhouse [2]) verglich die Adsorption durch Holzkohle, Torf und Tierkohle gegenüber verschiedenen Gasen und fand, dass die untersuchten Gase alle bezüglich der Stärke der Adsorption in derselben Reihenfolge von den Stoffen aufgenommen werden. Die bereits gefundenen Resultate wurden in vielen Versuchen bestätigt und erweitert von Hunter.[3]) Bei Versuchen mit Kokosnusskohle besonders zeigte er, dass die Adsorption durch Holzkohle mit der Zunahme des Druckes steigt, aber nicht in demselben Maße, und dass die Aufnahme der Dämpfe viel rascher erfolgt als die der Gase. Auch die Abnahme der Adsorption mit steigender Temperatur wurde festgestellt.

b) Die Beschäftigung der Agrikulturchemie mit der Gasadsorption.

Reichardt und Blumentritt [4]) bestimmten bei den verschiedensten Substanzen die adsorbierten Luftgase aus der beim Erhitzen abgegebenen Gasmenge und bestätigten besonders das selektive Adsorptionsvermögen verschiedener Substanzen wie kohlensaurer Magnesia und Eisenoxydhydrat; sie arbeiteten auch mit Böden und fanden, dass diese den Stickstoff und Sauerstoff nicht in dem Verhältnis 4:1 adsorbieren, das in der Luft vorliegt, sondern den Stickstoff stärker. Gegen ihre Methode lassen sich aber berechtigte Einwände erheben.

Eine Reihe von Forschern wandte nun ihre Aufmerksamkeit dem Adsorptionsvermögen des Bodens zu; sie arbeiteten vornehmlich mit chemisch reinen Bodenkonstituenten, doch waren die angestellten Versuche vorerst mehr mannigfaltig als systematisch. Döbrich,[5]) der dieselbe Methode wie Reichardt und Blumentritt benutzte, betonte die starke Adsorptionsfähigkeit von reinem Eisenoxydhydrat, Tonerdehydrat und Humus, besonders den ersteren beiden für Kohlensäure. In den von ihm untersuchten Böden konnte ein Zusammenhang zwischen dem Prozent-

[1]) Annalen der Chemie Suppl. Bd. II, 262.

[2]) Zit. von Johnson „How Crops Feed“ S. 160.

[3]) Eine grössere Anzahl von Abhandlungen in dem Journ. of chem. Soc. 1865—72.

[4]) Zeitschrift f. deutsche Landwirte 1866, S. 169 u. 193; Jahresbericht für Agr.-Chemie 1866, S. 24.

[5]) Annalen der Landwirtschaft in Preussen 1868, Bd. 52, 181.

gehalt an Eisen und Tonerde und der Menge der adsorbierten Luftgase nicht festgestellt werden. Scheermesser[1]) untersuchte verschiedene Bodenkonstituenten und ihre Gemische auf ihren Gehalt an Luftgasen. Er fand den Kohlensäuregehalt der Gemische proportional dem Gehalt an Eisenoxydhydrat und wies auf die lösende Wirkung des Eisenoxydhydrates auf kohlensauren Kalk hin, was, wie aus seinen Versuchen hervorgeht, auf Kohlensäureabgabe beruht.

Eine Anzahl von Untersuchungen über die Adsorption des Stickstoffs durch Humusverbindungen und seine Oxydation im Boden können hier übergangen werden, da sie zur Frage der Adsorption nichts Neues brachten.

Frédéric Brustlein[2]) konstatierte, dass Ammoniak durch Boden adsorbiert wird, und zwar durch feuchten mehr als trockenen.

H. Eichhorn[3]) stellte Adsorptionsversuche mit Ammoniakgas für die verschiedensten Substanzen an. Von seinen Resultaten seien einige erwähnt:

1 g Substanz adsorbierte folgende Gasmengen:

Eisenoxydhydrat bei 100° getrocknet . .	64,29 ccm.
Eisenoxydhydrat geglüht	11,56 „
Kaolin getrocknet	6,77 „
Kaolin stark geglüht	1,70 „
Kohlensaure Magnesia getrocknet . . .	7,15 „
Rasentorf bei 125° getrocknet	148,36 „
Rasentorf mit 15,4 % Feuchtigkeit . .	189,19 „
Lehmboden getrocknet	13,55 „
Sandboden getrocknet	13,55 „

Die Untersuchungen der Agrikulturchemiker erstreckten sich aber nicht nur auf die Adsorption der in der Luft vorkommenden Gase durch Boden, sondern auch auf die des Wasserdampfes. Aus der Fülle der älteren Abhandlungen seien hier nur die von Schübler[4]) und die von Knop[5]) erwähnt, aus denen hervorgeht, dass die Wasserdampfadsorption mit der Strukturfeinheit und dem Humusgehalt wächst, und dass bei höherer Temperatur weniger adsorbiert wird. Über die Temperaturerhöhung, welche durch die Wasserdampfadsorption ausgelöst wird, stellte Babo[6]) Versuche an.

Der erste, der die Adsorption von Gasen und Dämpfen durch Bodenkonstituenten in systematischer Weise untersuchte, war Ammon.[7]) Er

[1]) Inaug.-Dissert., Jena 1871.

[2]) Jahresbericht f. Agr.-Chemie 1859/60, S. 1—9.

[3]) Landw. Mitteilungen von Hartstein H. 3, S. 17.

[4]) Grundriss der Agr.-Chemie II, 84.

[5]) Kreislauf des Stoffes II, 14; Landw. Versuchsstation VI, 281.

[6]) Untersuchungen über das Kondensationsvermögen der Bodenkonstituenten für Gase. Wollnys Forschungen auf dem Gebiete der Agr.-Physik 1879, Bd. XV, S. 1.

[7]) l. c. S. 2.

prüfte die Adsorption von Wasserdampf, Ammoniak, Kohlensäure, Methan, Schwefelwasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff. Die von ihm verwandten adsorbierenden Materialien waren Quarzpulver, kieselsaure Tonerde, kohlensaurer Kalk, Eisenoxydhydrat, Gips und Humus, womit ein aus dem Torf des Kolbermoores bei Rosenheim gewonnenes Pulver bezeichnet ist, ferner Quarzsand und ein Lehmboden. Er stellte die Adsorption fest, indem er die betreffenden Gase über die in Glasschiffchen befindlichen, vorher getrockneten Materialien streichen liess und die Zunahme durch Wägen konstatierte.

Wasserdampf und Ammoniakgas wurden um so mehr adsorbiert, je feinkörniger das Material war, wie ein Versuch mit 5 durch Sieben erhaltenen Portionen eines Quarzsandes von verschiedener Korngrösse zeigte. Die Bodenkonstituenten zeigten fast für alle Gase und Dämpfe die gleiche Reihenfolge der Adsorption, doch machten sich auch deutlich spezifische Adsorptionsfähigkeiten geltend.

	Es adsorbierten 100 g Substanz				
	Wasser bei 0° C.	NH_3-Gas bei 0° C.	CO_2-Gas bei 17° C.	CH_4-Gas bei 17° C.	N-Gas bei 17° C.
	g	g	g	g	g
Humus	9,0919	17,874	1,366	9,459	1,183
Eisenoxydhydrat .	10,1510	7,907	2,832	15,822	7,534
Gips	—	4,332	0,165	4,699	5,131
Kaolin	1,8835	0,754	0,006	2,964	0,391
Kohlensaurer Kalk	1,4072	0,484	0,005	0,996	1,834
Quarzpulver . . .	0,6500	0,266	0,002	0,870	0,011

Bei Methan und Schwefelwasserstoff wurden Zersetzungen beobachtet. Ammon schliesst aus seinen Versuchen, dass die „Verdichtung der Gase“ durch chemische und physikalische Prozesse bedingt ist; die chemischen hält er auf Grund der starken Adsorptionsfähigkeit von Eisenoxydhydrat und Humus in ihrer Wirkung für belangreicher; unter sonst gleichen Verhältnissen würde aber die Kondensation im Boden um so grösser sein, je feiner die Bodenteilchen sind. Für Ammoniakgas fand er ein Maximum der Adsorption bei ca. 0°, für Wasser ein solches bei ca. 10° bei allen untersuchten Bodenkonstituenten; ein Steigen oder Fallen der Temperatur bewirkte von diesem Punkt an ein kontinuierliches Abnehmen der Adsorption. Dies Resultat wird von Dobeneck (s. u.) wohl mit Recht bezweifelt.

Stellwaag [1]) beschäftigte sich mit der „Temperaturerhöhung bei der Adsorption“. Er fand bei Aufnahme des Wassergases bei 30° durch völlig trockene Substanz für

[1]) Wollnys Forschungen auf dem Gebiete der Agr.-Physik Bd. V, S. 210.

Quarzsand	0,88 °C.	Quarzpulver	1,08 °C.
Kohlensaurer Kalk .	1,47 „	Kaolin	2,63 „
Eisenoxydhydrat . .	9,30 „	Humus	12,25 „

Die Reihenfolge der Temperaturerhöhungen entspricht also etwa den Adsorptionsziffern der Ammonschen Versuche, wenn wir vom Humus absehen, der vielleicht von anderer Beschaffenheit war. Interessant sind seine Versuche über die Temperaturerhöhung bei Verwendung von trockenem und feuchtem Ammoniak resp. Kohlensäure. Sie stellte sich bei einer Versuchstemperatur von 12° folgendermassen dar:

Versuchsanordnung	$Fe_2(OH)_6$ °C.	Torf °C.	Kaolin °C.	$CaCO_3$ °C.	Quarz °C.
Substanz trocken, trockenes CO_2-Gas	6,45	1,25	0,02	0,00	0,02
Substanz trocken, feuchtes CO_2-Gas	7,25	11,80	0,60	0,42	0,32
Substanz trocken, trockenes NH_3-Gas	18,05	28,30	2,05	0,80	0,80
Substanz trocken, feuchtes NH_3-Gas	14,10	23,80	1,55	0,40	0,50

Die Zahlen illustrieren erstens das verschiedene Verhalten der einzelnen Materialien gegenüber den beiden trockenen Gasen, und zweitens den verschiedenen thermischen Effekt der beiden Gase bei trockner oder feuchter Adsorption. Stellwaag erklärt das so, dass bei feuchter Kohlensäure der Wasserdampf für die Temperaturerhöhung ausschlaggebend ist, da er viel stärker kondensiert wird als diese und eine stärkere Temperaturerhöhung auslöst. Bei feuchtem Ammoniakgas dagegen wird das die stärkere Temperaturerhöhung auslösende Ammoniak durch die Adsorption des Wasserdampfes etwas zurückgedrängt, so dass der thermische Gesamteffekt geringer ist.

Schlösing [1]) setzte Bodenproben einem Strome natürlicher Luft aus und wollte so die Adsorption des Ammoniaks aus der Atmosphäre feststellen. Er kommt zu dem Resultat, dass alle Böden, nackt, kalkhaltig, sauer oder neutral, trocken oder feucht Ammoniak aus der Atmosphäre in erheblichen Mengen adsorbieren. Seine Versuche sind jedoch ganz ohne Rücksicht auf eine bakterielle Tätigkeit angestellt und können nicht als beweiskräftig angesehen werden.

Die Untersuchungen von Ammon wurden nachgeprüft und erweitert von Dobeneck,[2]) der die gründlichste Arbeit über „Die gasförmige Adsorption vom agrikulturchemischen Standpunkt aus“ gemacht hat. Seine Versuchsanordnung war dieselbe wie die Ammons, nur zur Prüfung der Hygroskopizität wandte er eine Variation an, die gegen Ammon eine Verbesserung darstellte. Als Versuchsmaterialien verwandte er dieselben Bodenkonstituenten wie Ammon, ferner einen durch Sieben in 7 verschiedene Portionen geteilten, gereinigten Quarzsand und Bodengemische,

[1]) Compte rendu Tome CX, 1890, S. 429 u. 499.

[2]) Wollnys Forschungen auf dem Gebiete der Agr.-Chemie Bd. XV, S. 163 (1892).

die aus Kaolin, Quarz und Humus in verschiedenen Gemengteilen zusammengesetzt waren. Seine Resultate waren, kurz zusammengefasst, folgende:

Bei 0° adsorbieren	Wassergas aus gesättigter Luft g	Ammoniakgas g	Kohlensäuregas g
100 g Humus	15,904	18,452	2,501
„ „ $Fe_2(OH)_6$ . . .	15,512	4,004	6,975
„ „ Kaolin	2,558	0,721	0,329
„ „ $CaCO_3$	2,224	0,256	0,028
„ „ Quarz	0,159	0,107	0,023

Die Bodenkonstituenten besitzen danach alle ein nicht unbeträchtliches Adsorptionsvermögen und zeigen für beide Gase und Wasserdampf — mit zwei auffallenden Ausnahmen — dieselbe Reihenfolge, wenn sie auch weit davon entfernt sind, sich quantitativ in ihrem Aufnahmevermögen für die drei Stoffe zu entsprechen. Bemerkenswert ist das hohe Adsorptionsvermögen des Humus für Ammoniak und des Eisenoxydhydrats für Kohlensäure. Für diese beiden Tatsachen dürften aber u. E. chemische Bindungen verantwortlich zu machen sein.

Ferner stellte er fest: Bodengemische wirken additiv mit ihren einzelnen Bestandteilen.

Das Adsorptionsvermögen nimmt für die gleiche Substanz zu mit der Feinheit ihrer Partikel.

Die folgende Tabelle veranschaulicht die Resultate für Quarzsand verschiedener Korngrösse:

Bei 20° C. von 100 g Quarzsand adsorbirt

a Korngrösse mm	b Wassergas g	c Ammoniakgas g	d relative Oberfläche g	e relative Wassergasadsorption g	f relative Ammoniakgasadsorption g
I. 0,01—0,071	0,2031	0,1031	1,000	1,000	1,000
II. 0,071—0,114	0,1677	0,0873	0,391	0,826	0,847
III. 0,114—0,171	0,1378	0,0706	0,253	0,679	0,684
IV. 0,171—0,25	0,1007	0,0594	0,172	0,496	0,576
V. 0,25—0,5	0,0847	0,0479	0,095	0,417	0,464
VI. 0,5—1,0	0,0571	0,0384	0,047	0,281	0,372
VII. 1,0—2,0	0,0545	0,0336	0,024	0,268	0,326

Dobeneck berechnet sich das Verhältnis der Oberflächen der einzelnen Sortimente unter der Annahme, dass die Partikel in den einzelnen Ab-

schnitten eine gleiche durchschnittliche Form besitzen, was in der Spalte d wiedergegeben ist. Vergleicht man damit das Verhältnis der Adsorption, wie es in Spalte e und f wiedergegeben ist, so findet man, dass die Adsorption nicht der Oberfläche proportional verläuft, sondern dass sie anwächst je gröber die Partikel sind. Die Erklärung für diese Erscheinung findet Dobeneck in der Berücksichtigung der Maße der Partikel, in welche eine Einwanderung der Gasmoleküle stattfinden soll, also eine Art fester Lösung.

Eingehende Untersuchungen über den Einfluss der Temperatur führten zu folgendem Ergebnis: Zwischen 0° und 30° nimmt die Adsorptionsgrösse durchgehend mit zunehmender Temperatur ab. Die Hygroskopizität folgt denselben Gesetzen wie die Gasadsorption, wenn der absolute Feuchtigkeitsgehalt derselbe bleibt. Bei gleichbleibender Temperatur steigt die Hygroskopizität mit dem relativen Luftfeuchtigkeitsgehalt.

Steigende Temperatur beschleunigt den Verdichtungsprozess.

„Ist der Boden mehr als hygroskopisch angefeuchtet, so tritt an die Stelle der Adsorption die Absorption der Gase im Bodenwasser.“ Doch war die Erhöhung der Adsorption des Wassers durch die Vermischung mit festen Substanzen sehr beachtenswert.

Theoretisch erklärte Dobeneck das Zurückhalten von Gasmolekülen aus folgenden vier Vorgängen zusammengesetzt: 1. Oberflächenattraktion, die fast momentan wirkt und den Haupteffekt bei der Adsorption, auch was die freiwerdende Wärme anlangt, ausmacht. Dadurch werden die anderen Prozesse eingeleitet, nämlich 2. Molekülinvasion in den festen Körper, die längere Zeit in Anspruch nimmt. 3. Absorption des Gases in der durch die Oberflächenanziehung bewirkten „feinsten Flüssigkeitsschicht“, die sich um den festen Körper bildet; sie kann jahrelang dauern. 4. Chemische Reaktionen, womit nicht einfache chemische Bindungen gemeint sind, sondern unter gewöhnlichen Verhältnissen unbekannte chemische Tätigkeiten, die besonders durch die anfängliche Wärmeentwicklung und durch den hohen kapilaren Druck begünstigt werden. Ihnen schreibt Dobeneck einen besonderen Einfluss für die Verwitterung der Gesteine zu.

Aber nur die ersten beiden Vorgänge können bis zu ihrem Ablauf während der Versuchszeit beobachtet werden.

Diese theoretischen Anschauungen von Dobeneck basieren auf den Erklärungsversuchen, welche die Physik im Laufe der Zeit für den Vorgang der Gasadsorption durch feste Körper hervorgebracht hatte. Sie greifen aber der weiteren Entwicklung sogar voraus, ja man muss sagen, dass sie bereits alle neueren Theorien über diesen Gegenstand berühren, wie die folgende Darstellung zeigen wird.

c) Physikalische Untersuchungen.

Schon Saussure und die Reihe der älteren Forscher, die seine Versuche weiter verfolgten, erklärten den Vorgang als eine Verdichtung von Gasen auf der Oberfläche. Dazu musste besonders der Umstand führen, dass die Fähigkeit, Gase zurückzuhalten, zuerst an porösen Stoffen, wie Holzkohle, Meerschaum, Kienruss usw. beobachtet wurde, also an Körpern mit einer sehr grossen Oberflächenentwicklung. Die Anzahl der Stoffe, welche Adsorptionsfähigkeit zeigen, wurde immer grösser, ebenso die Zahl der adsorbierbaren Gase und Dämpfe. Für alle fand man eine allmählich geringer werdende Zunahme der Adsorption mit steigendem Druck und fallender Temperatur. Diese Abhängigkeit war Gegenstand sorgfältiger Untersuchungen. Sie wurde besonders studiert von P. Chappuis,[1]) Joulin[2]) und H. Kayser[3]) für die Adsorption von Kohlensäure durch Holzkohle. Chappuis, dessen Versuche wohl am genauesten ausgeführt

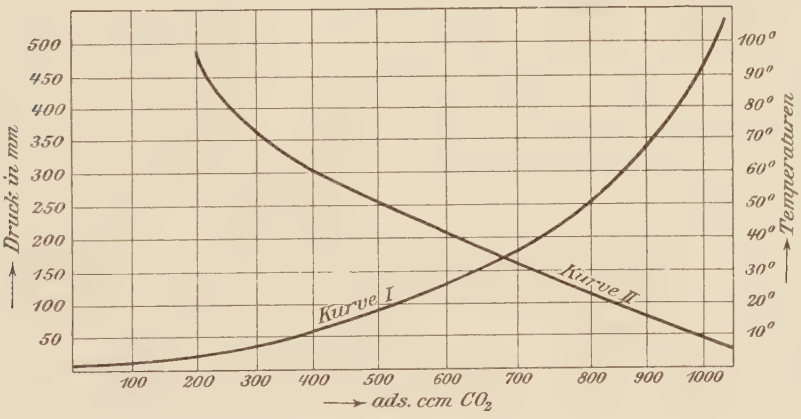

Fig. 1.

sind, fand Kurven, für die Druck- und Temperaturabhängigkeit der Kohlengasadsorption durch Holzkohle, die hier wiedergegeben seien (Fig. 1).[4]) Kurve I stellt die Abhängigkeit vom Druck bei 0° dar, Kurve II die von der Temperatur bei einem Druck von 770,76 mm. Der Vorgang war völlig reversibel und liess sich gut reproduzieren. Seine Erklärung, welche wohl die damals allgemeine Anschauung widerspiegelt, ist folgende: Die Adsorption der Gase durch feste Körper beruht auf der Molekularkraft, d. i. eine anziehende Kraft der Oberflächenmoleküle des festen Körpers auf die Gasmoleküle, die in sehr kleinen Abständen bedeutende Werte erreicht, mit wachsender Entfernung aber sehr rasch abnimmt, so

[1]) Wiedemann, Annalen der Physik und Chemie N. F., Bd. XII, 1881, S. 161; Bd. VIII, 1879, S. 1 u. S. 667.

[2]) Compte rendu 90, S. 741, 1880.

[3]) Wiedemann, Annalen N. F., Bd. XII, 1881, S. 526.

[4]) Nach Fig. 3 in der Abhandl. von Chappuis, a. a. O. Taf. 2.

dass sie schon in einer sehr geringen Entfernung von der Wand verschwindet; eine Anzahl Gasmoleküle wird festgehalten, eine andere abgestossen. Nahe der Wand findet eine Anhäufung von Molekülen statt, „deren Zahl eine Funktion der mittleren Geschwindigkeit und der mittleren Weglänge der Moleküle ist. Haben Druck und Temperatur, von denen letztere abhängig sind, einen konstanten Wert erreicht, so tritt nach kurzer Zeit ein stationärer Zustand ein, in welchem eben so viel Moleküle von der Wandschicht ausgesendet, als von derselben aufgenommen werden". Er berechnet dann nach Messungen Saussures, dass die auf Holzkohle adsorbierte Gasschicht für Ammoniak und Schwefeldioxyd mindestens eine Dicke von 2 Lagen Molekülen, für Kohlensäure nur eine solche von einer Lage Moleküle haben müsse. Bei niedrigen Temperaturen und höheren Drucken müsse man eine stärkere Wandschicht annehmen. Den Umstand, dass die Adsorption nicht proportional dem Drucke zunimmt, sondern schwächer, erklärt Chappuis aus Störungen in der Bewegung der Moleküle.

Gegen diese Hypothese, als alleinige Erklärung der Erscheinung, sprechen nun eine Reihe von Momenten. Der Tatsache, dass bei der Adsorption Wärme frei wird, wurde mehrfach Erwähnung getan. Besteht die Adsorption in einer Verflüssigung der Gasmoleküle, so müsste die freiwerdende Wärme der Kondensationswärme gleich sein. In Wirklichkeit ist aber die freiwerdende Wärme viel grösser wie Favre[1]) gemessen hat. Sie ist bei der Kohlensäure sogar grösser als die Kondensations- und Erstarrungswärme zusammengenommen.

Für die geringer werdende Zunahme der Adsorption bei steigendem Druck bietet „Störung in der Bewegung der Moleküle" kaum einen zureichenden Grund, worauf besonders W. Ostwald[2]) hingewiesen hat.

Besonders fällt aber das zeitliche Verhalten bei der Adsorption auf. Fast in allen beobachteten Fällen war die Adsorption in ihrem weitaus grössten Betrage in wenigen Stunden vollendet; so war bei Joulin 90 % der Adsorption in wenigen Sekunden vollendet. Der Rest dauert dann stets längere Zeit, meist mehrere Stunden, oft sogar Tage, bis ein stationärer Zustand erreicht ist.

Das Zeitmoment war es auch, das zuerst Anlass zu neuen Erklärungsversuchen gab. H. Kayser[3]) stellte nämlich Adsorptionsversuche an Glasfäden mit Kohlensäuregas an, deren Oberfläche bekannt war, um so den Adsorptionskoeffizienten des Glases für ein bestimmtes Gas zu erhalten und dann aus der Adsorption des betreffenden Gases an Glaspulver auf die Oberfläche des Glaspulvers zu schliessen, mit welchen dann wiederum andere Adsorptionsversuche angestellt werden konnten. An

[1]) Compte rendu 36, S. 994, 1853.
[2]) Grundriss der Allgem. Chemie II, Aufl. II, 1.
[3]) Wiedemann, Annalen XIV, S. 450.

diese Versuche Kaysers mit Glasfäden knüpfte sich nun eine Kontroverse zwischen Kayser[1]) und Bunsen.[2]) Kayser hatte gefunden, dass die Adsorption, die durch Druckerhöhung gesteigert und durch Temperaturerhöhung vermindert wird, in wenigen Stunden ihr Ende erreicht. Bunsens Versuche führten nun zu einem entgegengesetzten Ergebnis. Die Adsorption war nach dem dritten Jahre noch nicht beendigt, plötzliche Druckänderungen innerhalb einer Atmosphäre liessen keine Veränderung im stetigen Lauf der Verdichtung hervortreten. Innerhalb eines Temperaturintervalles von 0,8—23° C. erfolgte mit steigender Temperatur eine Beschleunigung, mit abnehmender eine Verzögerung der Gasverdichtung.

Der Grund für diese Unterschiede zwischen den Resultaten Kaysers und Bunsens wurde schliesslich von letzterem auf die verschiedene Trocknung der Glasfäden zurückgeführt. Kayser hatte nämlich die Glasfäden bei Glühhitze getrocknet, während Bunsen die seinigen im trockenen Luftstrom bei ca. 100° getrocknet hatte. Durch besondere Versuche stellte er nun fest, dass die Glasfäden die letzten Wasserspuren erst bei einer Temperatur über 500° nach längerem Erhitzen verlieren. Bei einer Temperatur von 107° vermag Glas noch in ganz trockener Luft eine Wasserschicht von 7,03 Millionstel Millimeter zurückzuhalten. Diese Wasserschicht bewirkt also den Unterschied von den Kyaserschen Versuchen. Sie vermag Kohlensäure zu lösen. Da sie bei so hohen Temperaturen noch nicht verdampft, muss sie unter einem Druck stehen, der dieser Tension des Wassers entspricht. Dieser Druck muss bei dünnen Schichten Hunderte von Atmosphären betragen. Unter einem solchen Drucke aber, schliesst Bunsen, erhöht sich die Lösefähigkeit des Wassers für Gase um ein Vielfaches. Gegenüber einem solchen Kapillardruck kommen auch Druckänderungen um eine Atmosphäre nicht in Betracht. Dieser Prozess der Auflösung in der unter hohem kapillaren Druck stehenden Wasserhaut nimmt aber sehr lange Zeiträume in Anspruch. Die von Kayser und anderen beobachteten Adsorptionsgesetze gelten also nur für ganz trockene Körper.

Bunsen beobachtete auch eine Zersetzung des Glases bei der Kohlensäureadsorption, die er ebenfalls auf den grossen Druck zurückführt, da ja unter gewöhnlichen Umständen Kohlensäure die Kieselsäure nicht verdrängen kann. Doeneck weist auf die Bedeutung, die solchen chemischen Umsetzungen für die Verwitterung zukomme, hin. Ihre Wirkung kann in grossen Zeiträumen in der Tat bedeutend sein, z. B. für die Umsetzung von Doppelsilikaten, die eine sehr grosse Oberfläche besitzen, deren Wirkung man sich so denken müsste, dass sie den chemischen Prozess einleitet.

---

[1]) Wiedemann, Annalen 14, S. 453, 1881; 15, S. 624, 1882; 21, S. 495, 1884; 22, S. 416, 1884.

[2]) Ebenda 20, S. 545, 1883; 22, S. 145, 1884; 24, S. 321, 1885; 29, S. 161, 1886.

Die Resultate Bunsens wurden später von Mühlfarth[1]) teilweise nachgeprüft. Er bestätigte die Verzögerung der Adsorption von Kohlendioxyd durch Gegenwart von Feuchtigkeit, doch erstreckte sie sich keineswegs über so lange Zeiträume, und die Gesamtmenge der adsorbierten Kohlensäure sei von der durch trockenes Glaspulver aufgenommenen nicht sehr verschieden, im ganzen sind die adsorbierten Mengen nicht annähernd so gross wie die von Bunsen gefundenen.

Für trockenes Glaspulver bestätigte er vollkommen die Resultate Kaysers. Er folgert aus seinen Versuchen, dass es die von Bunsen behauptete kapillare Anziehung für Glaspulver jedenfalls nicht gibt. Dass die Gase auch durch Glaspulver im allgemeinen um so mehr aufgenommen werden, je leichter sie zu verdichten sind, zeigen seine Versuche mit NH_3, SO_2, CO_2, N_2O, C_2H_2, die bei 0^0 in der angegebenen Reihenfolge adsorbiert werden.

Die von Bunsen beobachtete, jahrelang anhaltende Gasadsorption ist sonst meines Wissens nie wieder beobachtet worden. Ob das Lösen in der kapillaren Wasserschicht der einzige Grund für Bunsens Resultate war, oder ob sie mit auf chemische Umsetzungen zurückzuführen sind, bleibe dahingestellt. Die von Mühlfarth beobachtete Temperaturabhängigkeit der Kohlensäureadsorption durch Glaspulver spricht zu mindest nicht gegen den zweiten Grund; bei höheren Temperaturen verschob sich nämlich die Reihenfolge der verschiedenen Gase in ihrer Adsorption zugunsten der Kohlensäure. Auch hat ja Bunsen selbst eine starke chemische Zersetzung des Glases durch die Kohlensäure nach der Adsorption beobachtet.[2])

Die Untersuchungen Bunsens hatten jedenfalls gezeigt, dass die Gasadsorption kein so eindeutiger Prozess ist und die Erklärung durch Anziehung der an der Oberfläche befindlichen Moleküle nicht für alle Erscheinungen ausreicht. Bunsen hatte auch schon vor Kenntnis der von Warburg später sog. „permanenten Wasserhäutchen" eine Diffusion des Gases in den festen Körper zur Deutung mit herangezogen,[3]) ein langsames Eindringen in die „molekularen Interstitien". Die merkwürdigen Unterschiede, die Kayser bei der Adsorption von Glasfäden im Vergleich mit Glaspulver gefunden hatte, deuteten ebenfalls auf einen noch nicht berücksichtigten Faktor bei der Gasaufnahme durch feste Körper, der aller Wahrscheinlichkeit nach in der Masse des Körpers zu suchen war. Wir haben gesehen, dass auch Dobeneck die Masse des Körpers mit heranzog. Die neuere physikalisch-chemische Forschung betont nun den Vorgang des Lösens von Gasen in festen Körpern aufs lebhafteste.

Es ist hier nicht der Ort, das keineswegs schon geklärte Problem mit Ausführlichkeit zu behandeln, nur das Wichtigste aus den divergieren-

[1]) Annalen der Physik und Chemie 4, Folge 3, 1900, 328.
[2]) Wiedemann, Annalen N. F., 29, 1886, 161.
[3]) Ebenda 20, 1883, 545.

den Theorien sei kurz erwähnt. Betreffs der Literatur bis 1900 sei auf Mühlfarth [1]) verwiesen.

Von den Untersuchungen mit Glaspulver wandte man sich wieder mehr der Holzkohle zu, besonders nachdem die Versuche Dewars,[2]) die allgemeine Aufmerksamkeit erregt hatten; es war ihm gelungen, unter Benutzung des Adsorptionsvermögens der durch flüssige Luft gekühlten Holzkohle sehr hohe Vacua zu erzeugen.

2. Die verschiedenen theoretischen Anschauungen.

a) Chemische Auffassung.

Eine Theorie, die in der Adsorption wiederholt noch in neuester Zeit vertreten worden ist,[3]) wenn auch bei der Adsorption gasförmiger Stoffe weniger als bei der gelöster Stoffe, ist die chemische. Die Veranlassung dazu, chemische Umsetzungen anzunehmen, gab vornehmlich die beobachtete Adsorptionswärme, welche die latente Wärme der Gase, wie bereits erwähnt, übersteigt.

Es muss aber gesagt werden, dass der Umstand, dass so verschiedenartige Stoffe, wie Holzkohle, Meerschaum, Quarzpulver, Eisenoxydhydrat, Humus usw. eine Adsorptionswirkung auf die Gase ausüben, und zwar im grossen ganzen in derselben Reihenfolge auf die verschiedenen Gase, doch sehr gegen die chemische Deutung spricht. Wie die Versuche von Miss J. Homfray [4]) zeigen, wird auch Argon von Holzkohle in typischer Weise adsorbiert, also ein Gas, von dem bis jetzt noch nie eine chemische Verbindung bekannt geworden ist. Ferner müsste die Adsorption, wenn sie auf chemischer Umsetzung beruht, nach dem Massenwirkungsgesetz verlaufen, also nach der Formel $K . u = u_1 . u_2$, worin u die entstandene Verbindung (also hier die von Absorbens und adsorbiertem Gas), u_1 das Adsorbens und u_2 das freie Gas bedeuten würde. Der Fall wäre vergleichbar dem von Nernst [5]) behandelten System $CaCO_3 \rightleftarrows CaO + CO_2$. Da nach dem Guldberg-Waageschen Gesetz „die aktive Masse fester Körper bei ihrer Beteiligung an einen chemischen Gleichgewichtszustand konstant ist", folgt für diesen Fall die Konstanz der gasförmigen Phase bei einer gegebenen Temperatur. Der Vorgang wird durch Kurve 1 der Fig. 6 [6]) dargestellt; bis zu A erfolgt überhaupt keine Umsetzung, von da an wird jedes Mehr von zugeführtem Gas zur Bildung der Verbindung verbraucht, so dass die Konzentration des Gases konstant bleibt, bis der ganze feste Körper, z. B. alles CaO in die Verbindung z. B. $CaCO_3$, übergeführt ist,

[1]) a. a. O. S. 328.

[2]) Proceedings Royal Soc. 471, 122 u. 127, 1904.

[3]) Vaubel, Journal f. prakt. Chemie 74, 232, 1906.

[4]) Zeitschrift f. phys. Chemie 74, 1910, 129.

[5]) Nernst, Theoretische Chemie vom Standpunkte der Avogadroschen Regel und der Thermodynamik, Stuttgart 1913, S. 507.

[6]) Nach Fig. 52, S. 287 in Freundlichs Kapillarchemie.

was bei Punkt B der Fall ist, von welchem Punkte durch weitere Konzentrierung der gasförmigen Phase keine Umsetzung mehr hervorgerufen wird. Der Unterschied von dem Vorgang bei der Adsorption ist in die Augen springend, wenn man die Adsorptionskurve (Kurve 3 Fig. 2) betrachtet. Wie Freundlich [1]) ausführt, ist es nur dann möglich auf einen Ausdruck zu kommen, der die Adsorptionsvorgänge darstellt, wenn man die entstandene Verbindung als variabel, etwa als feste Lösung, betrachtet. Doch spricht auch dann der Umstand sehr gegen eine chemische Deutung, dass die verschiedensten Stoffe sich bei der Reaktion vertreten können und praktisch kaum voneinander verschiedene Gewichtskonstanten haben.

Eine Art sehr labiler chemischer Verbindungen sind auch die „Absorptionsverbindungen", welche van Bemmelen eingeführt hat. Dieser Forscher hat eine gewaltige Arbeit für das Studium der Adsorptionserscheinungen der Gele geleistet.[2]) Besonders eingehend untersuchte er die Wässerung und Entwässerung der Hydrogele von Eisenoxyd und SiO_2. Er stellte fest, dass die Hydrate dieser Verbindungen gewöhnlich nicht von konstanter Zusammensetzung sind, sondern von dem Wasserdampfdruck der sie umgebenden Atmosphäre abhängen; doch können sie unter bestimmten Bedingungen in chemische Verbindungen übergehen. Seine Kurven für die Wässerung und Entwässerung, zeigen in ihrem unteren Verlaufe, wo man sie als Adsorption des Wasserdampfes an der grossen spezifischen Oberfläche, die den Gelen eigentümlich ist, auffassen kann, die grösste Ähnlichkeit mit der Adsorption von Gasen oder Dämpfen durch Holzkohle. Die von den Kolloiden mit Wasser gebildeten Verbindungen, die sich von den chemischen dadurch unterscheiden, dass sie nach inkonstanten Molekülverhältnissen zusammengesetzt sind, nannte er „Absorptionsverbindungen". Solche bilden die Gele auch mit Basen, Salzen und Säuren. Ferner können auch zwei Kolloide sich gegenseitig adsorbieren und diese ebenfalls inkonstante „Kolloidverbindung" kann auch Wasser oder Kristalloide adsorbieren. Für alle diese Absorptionsverbindungen ist es charakteristisch, dass Adsorbens und adsorbierter

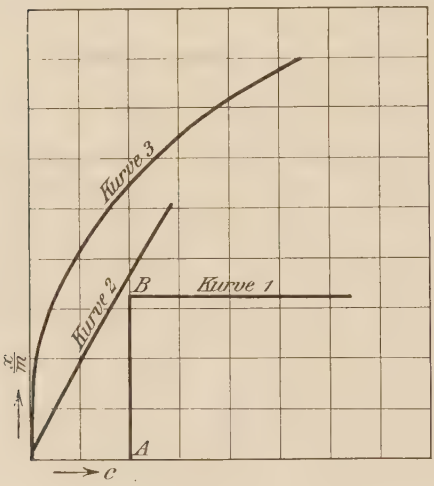

Fig. 2.

[1]) Freundlich, Kapillarchemie, Leipzig 1909, S. 288.

[2]) Seine Abhandlungen sind gesammelt und neu herausgegeben von Wo. Ostwald in „Die Absorption" von I. M. van Bemmelen, Dresden 1910.

Stoff sich nicht nach stöchiometrischen Gesetzen zusammensetzen, sondern die adsorbierte Menge abhängt von der Lösungs- resp. Gaskonzentration, von der Temperatur und von der physikalischen Beschaffenheit des Adsorbens. Bei allen Adsorptionsvorgängen nimmt die Adsorptionsgeschwindigkeit mit dem Fortschreiten des Prozesses ab. Bevorzugt werden die Stoffe bei der Adsorption, die auch eine chemische Verwandtschaft zu dem Adsorbens haben; die Absorptionsverbindungen können so Vorläufer der chemischen Verbindungen sein. Trotzdem bezeichnet VAN BEMMELEN nicht mit Bestimmtheit die chemische Affinität als Ursache der Adsorption; er lässt die Frage vielmehr offen, ist aber für eine gleichmässige Verteilung des adsorbierten Stoffes durch das Gel, nicht eine Anhäufung an den Wänden.

b) Die Adsorption als Lösungserscheinung.

Die Vermutung, welche, wie erwähnt, schon BUNSEN und DOBENECK geäussert hatte, dass bei dem Adsorptionsvorgang eine Diffusion in die feste Masse eine Rolle spielen könne, ist nun von neueren, besonders englischen Forschern aufgenommen und weiter ausgeführt worden.. Für eine solche Lösung müsste das HENRYsche Adsorptionsgesetz Geltung haben, dass die Gase sich in einem beliebigen Lösungsmittel ihrem Drucke proportional lösen. Es muss also sein $\frac{C_1}{C_2} = \text{const.}$, worin C_1 die Konzentration des im Adsorbens gelösten Gases und C_2 die des freien Gases oder den Druck bezeichnet. Eine solche Lösung wird durch eine gerade durch den Nullpunkt gehende Linie (Kurve 2 in Fig. 2) bezeichnet. Nun verläuft bekanntlich der Adsorptionsprozess nicht dementsprechend, wie Kurve 3 zeigt. Dagegen wird die Kurve durch eine Formel $\frac{C_1}{C_2^{\frac{1}{n}}} = \text{const.}$ im allgemeinen gut wiedergegeben, wobei $\frac{1}{n}$ zwischen $^1/_2$ und $^1/_5$ schwankt, wie FREUNDLICH gezeigt hat. Das kann aber auf Grund der allgemeinen Lösungstheorie nur so gedeutet werden, dass die Moleküle des gelösten Stoffes im Adsorbens in n-Moleküle zerfallen. Dadurch würde man aber zu absurden Resultaten gelangen, denn für Wasserstoff würde z. B. in Kohle sein Molekulargewicht $^2/_3$ seines Atomgewichtes betragen.[1]) Um diese Schwierigkeit zu umgehen, nahm ZACHARIAS[2]) an, dass die Diffusion im Innern gehemmt sei, und dass die Lösung nur nahe der Oberfläche des Adsorbens gesättigt sei. Aber die Voraussetzungen der Theorie der gehemmten Diffusion wurden von MC. BAIN[3]) experimentell als unrichtig erwiesen. TRAVERS,[4]) der die Wirkung der Oberflächenenergie nicht ganz

[1]) MC. BAIN, Zeitschrift f. phys. Chemie 68, 1910, 474.
[2]) ZACHARIAS, Zeitschrift f. phys. Chemie 39, 1902, 468.
[3]) a. a. O. S. 493.
[4]) TRAVERS, Zeitschrift f. phys. Chemie 61, 1907, 241.

in Abrede stellt, aber glaubt, dass sie hinter der Lösung zurücktrete, bezeichnet die Holzkohle als unterkühlte Flüssigkeit und betont, dass man zwischen einer „starren Lösung", wie es die Adsorption darstelle und einer „festen Lösung", womit er ein isomorphes kristallinisches Gemisch bezeichnet, unterscheiden müsse; er führt die ganze Adsorption erhitzter Holzkohle auf Umwandlung der amorphen, d. h. praktisch flüssigen Holzkohlenteilchen, in kristallinische [1]) zurück und macht auf Analogien bei der Adsorption des Wasserstoffes durch Palladium aufmerksam. Man kann aber einwenden, dass die Erscheinungen auch bei kristallinischen Substanzen, z. B. Quarzpulver, beobachtet worden sind. Mc. Bain [2]) vertritt die Theorie, dass die Adsorption sich aus zwei Vorgängen zusammensetze, der Oberflächenkondensation, die er als „Adsorption" bezeichnet und der Diffusion in der festen Substanz, die er „Absorption" benennt. So erklärt er für den von ihm „Sorption" genannten Gesamtprozess den gebrochenen Exponenten $\frac{1}{n}$. Das Hauptargument dieser Theorie ist die verschiedene „Sorptionsgeschwindigkeit". Bei allen beobachteten Adsorptionen verschwindet die Hauptmenge des Gases in einigen Minuten, oft auch wenigen Sekunden, während der Rest erst allmählich in mehreren Stunden aufgenommen wird. Hierfür gibt es nun vom Standpunkt der reinen Oberflächenverdichtung keine plausible Erklärung. Mc. Bain hat sehr interessante Versuche mit Wasserstoff und Kokosnusskohle bei der Temperatur der flüssigen Luft gemacht, bei denen er die beiden Vorgänge, deren Merkmale so im zeitlichen Verlauf gegeben sind, zu isolieren versuchte. Er liess Kohle sich nur einige Augenblicke mit einem bestimmten Druck sättigen, dann verringerte er wieder den Gasdruck und nun beobachtete er, dass die Kohle zuerst einige Minuten Gas abgab, dann aber wieder welches aufnahm, was ganz langsam vor sich ging und stundenlang anhielt. Er erklärte das so, dass die Kohle sich bei höherem Druck wegen der Kürze der Zeit nur an der Oberfläche gesättigt habe; wird darauf der Druck verringert, so stellt sich zuerst das Oberflächengleichgewicht bei dem neuen Druck ein, weshalb Gas abgegeben wird, allmählich kommt dann die Diffusion in das Innere zur Geltung, wodurch wieder Gas aufgenommen werde, so dass der Enddruck schliesslich geringer ist als kurz nach Verringerung des Gasdruckes. Umgekehrt wurde ein Steigen des Gasdruckes beobachtet nach anfänglichem Sinken, wenn durch geeignete Versuchsanordnung das Innere der Kohle übersättigt war und die Oberfläche ungesättigt. Er stellte so fest, dass bei der Temperatur der flüssigen Luft und 19 mm Druck die „Absorption" $^1/_7$ der gesamen „Sorption" von H durch Holzkohle betrage. Da diese Löslichkeit der Quadratwurzel des Gasdrucks proportional war, schloss er, dass der in Kohle gelöste Wasserstoff in einfache Atome gespalten sei.

---

[1]) Desgl. J. B. Firth, Zeitschrift f. phys. Chemie 86, 1913, 294.

[2]) a. a. O. 471.

Miss J. Homfray[1]) vertritt die reine Lösungstheorie. Ihre Versuche erstreckten sich auf die Adsorption von Argon, Stickstoff, Kohlenoxyd, Methan, Äthylen und Kohlendioxyd bei Drucken bis zu 70 cm Hg und innerhalb eines weiten Temperaturbereiches. Auf ihre sehr schönen Versuche und Berechnungen näher einzugehen, ist im Rahmen der Arbeit nicht möglich. Dem oben erwähnten Einwand, dass die Anwendung der van't Hoffschen Gesetze für verdünnte Lösungen bei dem Holzkohle-Gassystem unmöglich ist, sucht sie dadurch zu begegnen, dass man dann das System als eine Lösung von Holzkohle im Gas betrachten müsse, da wir bei unseren Vorstellungen über Lösungen gewohnt sind, den nicht flüchtigen Bestandteil als das Gelöste zu betrachten und den mit veränderlichem Dampfdruck als das Lösungsmittel. Wir kommen dann aber auf den Begriff einer hochkonzentrierten Lösung, für welche die van't Hoffschen Gesetze nicht anwendbar sind. Zur Verwertung ihrer Resultate verfährt Miss Homfray so, dass sie nach den Isobaren und Isothermenscharen, die sie experimentell ermittelt hat, sich Isosteren zeichnet, d. h. Kurven für die gleiche absorbierte Gasmenge [ausgedrückt als prozentische Konzentration des Gases in der festen Phase] in einem Koordinatensystem, das auf der Abszisse die Temperaturen und auf der Ordinate die Drucke enthält. Durch Extrapolation ihrer Versuchsreihen bis zu dem Punkt für das reine verflüssigte Gas gelingt es ihr, aus den isosterischen Beziehungen den Dampfdruck des reinen Gases in mehreren Fällen zu ermitteln, wie er sich auch sonst experimentell direkt ergibt.

Bemerkenswert ist noch, dass die Adsorption von Gemischen von Stickstoff und Kohlenoxyd gemessen worden ist, und dass die Adsorptionskurve des Gemisches aus den Adsorptionskurven für die reinen Gase erhalten werden kann, wenn man die Zusammensetzung des Gemisches kennt. Die allgemeine Schlussfolgerung, zu der Homfray gelangt, ist, dass die Resultate durch die Hypothese der Lösung, wobei die Holzkohle als stark überkaltete Flüssigkeit betrachtet wird, die beste Deutung erfahren.

Gegen die Theorie, dass die Adsorption von Gasen durch feste Körper in der Hauptsache ein Lösungsvorgang sei, ist neben anderen Einwänden besonders von G. C. Schmidt[2]) hervorgehoben worden, dass die typischen Adsorptionen auch an Glaspulver beobachtet seien, und dass eine Diffusion durch Glaswände doch im allgemeinen nicht bekannt geworden sei; sonst müsste doch die Luft in jedes evakuierte oder mit einem anderen Gase gefüllte Glasgefäss eindringen.

c) Die Adsorption als Oberflächenerscheinung.

Wie wir bereits hervorgehoben haben, war die von den älteren Physikern gebrauchte Erklärung der hier besprochenen Vorgänge gestützt auf die Annahme besonderer von den Oberflächenmolekülen ausgehender

[1]) Zeitschrift f. phys. Chemie 74, 1910, 129.
[2]) Ebenda, 693.

Anziehungskräfte. Da die Adsorption vornehmlich von Stoffen mit grosser Oberfläche ausgeübt wird, liegt eine solche Anschauung am nächsten; sie hat auch heute die meisten Anhänger. Das Studium der Oberflächen ist nun in neuerer Zeit in Verbindung mit den kolloidchemischen Forschungen aufs intensivste in Angriff genommen worden. Besonders Herbert Freundlich [1]) hat sich um den Ausbau der Theorie der Oberflächen, genauer gesagt, der Grenzflächen, Verdienste erworben. Um die Gesetzmässigkeit der Vorgänge zu studieren, war eine grössere Menge quantitativer Messungen notwendig. Hierzu diente meist die Adsorption flüssig gelöster Stoffe durch feste Adsorbentien, besonders Kohlepulver. Die hierfür gefundenen Formeln und Gesetze wurden dann auf die gasförmige Adsorption übertragen. Die Ähnlichkeit der beiden Erscheinungen, auf die wir später noch eingehen wollen, gab die Berechtigung dazu.

Freundlich nimmt seinen Ausgang von den thermodynamischen Betrachtungen, die W. Gibbs [2]) über die Oberflächenspannung abgeleitet hat.

Er verwendet für eine Lösung im Anschluss an Gibbs die Gleichung:

$$u = -\frac{c}{R.T}\frac{d\sigma}{dc}.$$

Darin bedeutet u den Überschuss an gelöstem Stoff in der Oberfläche über das Quantum, das bei gleichmässiger Verteilung des gelösten Stoffes durch das ganze Lösungsmittel dort vorhanden wäre, c die Konzentration der Lösung, R und T die Gaskonstanten und σ die Oberflächenspannung. Die Gleichung sagt also aus: nimmt die Oberflächenspannung mit steigender Konzentration zu, so ist u negativ, die Oberfläche enthält weniger gelösten Stoff, als wenn sie einfach ein Teil der Flüssigkeit wäre; nimmt die Oberflächenspannung umgekehrt mit steigender Konzentration ab, so reichert sich der gelöste Stoff in der Oberfläche an. Ein gelöster Stoff wird also positiv adsorbiert, wenn er die Oberflächenspannung erniedrigt, und negativ, wenn er sie erhöht. Die für die Veränderung der Oberflächenspannung von Flüssigkeiten mit ihrer Konzentration an einem gelösten Stoffe erhaltenen Kurven zeigen nun eine weitgehende Ähnlichkeit mit den für die Adsorption typischen Kurven. Es gilt ferner nach Gibbs [3]) der Satz, dass eine kleine Menge eines gelösten Stoffes wohl die Oberflächenspannung stark erniedrigen, sie aber nicht stark erhöhen kann. Das erklärt das verhältnismässig viel stärkere Ansteigen der Adsorptionskurven bei kleinen Konzentrationen resp. Drucken im Vergleich mit hohen. Es liess sich ferner aus dem Verhalten der Stoffe für die Veränderung der Oberflächenspannung vorhersagen, dass negative Adsorptionen nur selten oder nur sehr klein sein können, was die Experimente auch bestätigten.

[1]) Kapillarchemie, Leipzig 1909.

[2]) Thermodynamische Studien, deutsch von W. Ostwald, Leipzig 1892.

[3]) a. a. O. S. 321.

Auch können nur in Stoffen mit grosser Oberflächenspannung (fest-flüssig) starke Adsorptionen auftreten; in Lösungsmitteln mit kleiner Oberflächenspannung (fest-flüssig) werden die Adsorptionen gelöster Stoffe gering sein, in solchen mit grosser werden gelöste Stoffe desto mehr adsorbiert werden, je kleiner ihre eigene Oberflächenspannung ist. Dies alles bestätigten die experimentellen Resultate aufs beste. Bei direkten Messungen der Oberflächenspannungen an Quecksilbertröpfchen zeigte es sich, dass solche Stoffe die Oberflächenspannung stark erniedrigten, die stark absorbierbar sind, was auch neuerdings von Walter A. Patrick bestätigt werden konnte.[1])

Die oben genannte Formel geht nun durch sinngemässe Verbindung mit einer empirisch bestätigten Beziehung in die Formel über:

$$\frac{x}{m} = \alpha c^{\frac{1}{n}},$$

worin α und $\frac{1}{n}$ Konstanten sind.

Für die Adsorption von Gasen durch feste Stoffe kann man diese Gleichung dann in der Formel $\frac{x}{m} = \alpha p^{\frac{1}{n}}$ darstellen, wo x die adsorbierten Mengen, m die Menge des Adsorbens und p den Gasdruck bezeichnet. Diese sog. Freundlichsche Adsorptionsisotherme gibt nun in der Tat für einen weiten Bereich die Gestalt der Adsorptionskurven wieder, sowohl für die Adsorption gelöster Stoffe wie die der Gase; bei höheren Gas- oder Lösungskonzentrationen, besonders bei leicht verdichtbaren Gasen zeigen sich allerdings Abweichungen, auf die wir noch zurückkommen. Berechnet man nun nach einem graphischen Verfahren die konstanten α und $\frac{1}{n}$, so findet man, dass die Werte für $\frac{1}{n}$ ziemlich wenig von der Natur des Adsorbens und des adsorbierten Gases abhängen, was gleichermassen für das $\frac{1}{n}$ der σ—c-Kurven gilt. Die α-Werte, welche für die Grössenordnung der Adsorption charakteristisch sind, zeigen bei der Adsorption desselben festen Stoffes für verschiedene Gase eine leidliche Parallelität mit der Verdichtbarkeit der verschiedenen Gase, was schon Saussure beobachtet hatte. Das wird von Freundlich so gedeutet, dass das Dichtegefälle an einer Grenzfläche mit steigendem Druck sich um so mehr ändern könne und mithin auch die Grenzflächenspannung, je weniger ideal ein Gas ist, je mehr also seine Dichte mit dem Druck zunimmt. Man muss nämlich an der Grenzfläche einen allmählichen Übergang von der einen Phase zur anderen annehmen. Mit dieser Kompression des Gases, die man annehmen muss, um das Dichtegefälle fest-gasförmig zu verkleinern, hängt es auch zusammen, dass die Adsorptionswärmen oft grösser als die Verdampfungs-

[1]) Zeitschrift f. phys. Chemie 86, 1913, 545.

wärmen sind; so wurde die molekulare Adsorptionswärme von Ammoniak an Kohle zu 81 Kalorien gefunden, während die molekulare Verdampfungswärme nur 5000 Kalorien beträgt.[1]) Die von Giesen[2]) ermittelten Kurven für die Adsorptionsgeschwindigkeit, welche durch unmittelbare Beobachtung des Adsorptionsverlaufes mit Hilfe einer Salvionischen Mikrowage gewonnen waren, hatten denselben Charakter wie die Kurven für den zeitlichen Verlauf von Veränderung der Oberflächenspannungen an Flüssigkeiten. Die hier genannten und andere[3]) Zusammenhänge und Analogien lassen die Erklärung der Adsorptionserscheinungen als Betätigung der Oberflächenenergie der festen Stoffe sehr plausibel erscheinen. Allerdings ist es bisher noch nicht gelungen, Oberflächenspannung von festen Stoffen, wie Kohle, direkt zu messen. Eine Reihe physikalischer Beobachtungen, wie das Überdestillieren von kleineren Kristallen nach grossen, das Wachsen der Oberflächenspannung der Flüssigkeit mit sinkender Temperatur u. a. lassen vermuten, dass zumindest die amorphen festen Stoffe eine grosse Oberflächenspannung besitzen, aber dem Einwand, welcher gegen die Theorie Freundlichs geltend gemacht worden ist, dass sie sich nicht direkt experimentell beweisen liessen, kann eine Berechtigung nicht abgesprochen werden.

Die Formel von Freundlich hat nun verschiedene Mängel. Sie ist nur experimentell gefunden und gibt bei sehr grossen Konzentrationsänderungen keine gute Konstanz; der Exponent $\frac{1}{n}$ bleibt dann nicht konstant. Ferner lässt sich nach ihr eine Sättigung nicht voraussehen. die adsorbierten Mengen müssen immer weiter mit zunehmender Konzentration wachsen. Diese Mängel gaben nun G. C. Schmidt[4]) Veranlassung, neue Formeln aufzustellen auf Grund ausführlicher Experimentaluntersuchungen. Das wichtigste Ergebnis seiner Versuche, die mit Kohle und Lösungen von Essigsäure und Jod angestellt worden waren, war, dass bei gewissen Konzentrationen ein Maximum der Adsorption erreicht wurde, das bei weiterer Vermehrung der Konzentration des zu adsorbierenden Stoffes nicht überschritten werden konnte. Er leitete nun eine Formel ab, welche dieses Maximum (S) als Konstante und 2 willkürliche Konstanten erhielt. Diese Formel wurde dann in einer zweiten Abhandlung durch eine andere ersetzt, welche den Vorzug hat, das ganze Gebiet der Adsorption bis zur Sättigung für kleine und grosse Konzentrationen und starke und schwache Adsorption darzustellen. In der Formel

[1]) Freundlich, a. a. O. S. 111.

[2]) Annalen der Physik 10, 1903, 838.

[3]) Die einzelnen Ergebnisse der Freundlichschen Untersuchungen können hier nicht alle genannt werden; es muss diesbezüglich auf die Originalabhandlung (Kapillarchemie) verwiesen werden.

[4]) Zeitschrift f. phys. Chemie 74, 1910, 689; 77, 1911; 78, 1912, 667; 83, 1913, 674

$$\left(\frac{a-x}{v}\right) S = K e^{\cdot \frac{A(S-x)}{S}} x$$

bedeutet a die Anfangskonzentration der Lösung, x die adsorbierte Menge, v das Volumen der Lösung, also $\frac{a-x}{v}$ die Konzentration der Lösung nach Einstellung des Gleichgewichtes, S den Sättigungswert. K und A sind Konstanten und e ist die Basis der natürlichen Logarithmen.

Die Formel ist unter der theoretischen Voraussetzung abgeleitet, dass die adsorbierten Moleküle sich an der Oberfläche befinden, von der sie um so fester gehalten werden, je weniger es sind. Ist die ganze Oberfläche von Molekülen bedeckt, so ist ihre Anziehungskraft gesättigt, der Wert S ist daher der Oberfläche proportional. Das Gleichgewicht ist ein dynamisches, es halten sich zwei Kräfte die Wage: die adsorbierende Kraft und die Lösungstension. Ihre Wirkungen nehmen proportional der adsorbierenden Menge ab resp. zu, sie werden durch Wirkungskoeffizienten der adsorbierten resp. der gelösten Mengen ausgedrückt.

Wie man sieht, ist diese Annahme einer adsorbierenden Kraft der Oberfläche nicht sehr verschieden von der schon von Chappuis, Kayser u. a. vertretenen Anschauung. Uns scheint aber gerade ein Fortschritt darin zu liegen, dass durch die Verwendung des Begriffs der Oberflächenspannung für diese Oberflächenkräfte bei den verschiedenen Formarten ein Übergang geschaffen wird und die Adsorption auf sichere thermodynamische Gesetze und Vorstellungen basiert wird. Letzten Endes ist der prinzipielle Unterschied zwischen Freundlich und Schmidt nicht so gross, da ja die Oberflächenkräfte, welche die Adsorption bewirken sollen, auch die angenommene Oberflächenspannung erzeugen, welche nach Freundlich die Adsorption hervorruft.

Durch Gleichsetzen der Differentialgleichungen für den Adsorptions- und den Auflösungsvorgang und Umformung erhält Schmidt die obige Gleichung. Die Berechnungen haben nun gezeigt, dass S und A in dieser Formel von der Temperatur unabhängig sind, während K eine Funktion derselben zu sein scheint. In dieser physikalischen Bedeutung der Konstanten sieht Schmidt vor allem den Wert der Formel. Sie gibt die meisten Adsorptionsgleichgewichte sehr befriedigend wieder.

Schmidt hat diese Formel benutzt, um die Adsorption gasförmiger Stoffe durch Holzkohle zu untersuchen, wobei weniger Störungen als bei flüssiger Adsorption auftreten. Er berechnete so die Versuche von J. Homfray [1]) und von A. Titoff,[2]) der fast gleichzeitig die Adsorption von Gasen durch Kohle aufs genaueste von — 79 ° bis + 151,5 ° gemessen hat. Die Formel bewährt sich vorzüglich, wenn man berücksichtigt, dass

[1]) l. c.

[2]) Zeitschrift f. phys. Chemie 74, 1910, 641.

beide Autoren den Sättigungswert nicht direkt gemessen haben, dieser also extrapoliert werden musste.

R. Marc,[1]) der gleichzeitig mit Schmidt eine Sättigungsgrenze bei der Adsorption von Farbstoffen durch Kristalle feststellte, ist der Ansicht, dass die Sättigung bei der Adsorption nicht kontinuierlich, wie Schmidt meinte, sondern diskontinuierlich in einem Knick erreicht wird. Er kritisiert die Formel von Schmidt, die auch den Sättigungswert nicht voraussehen lasse. Er glaubt, dass die Adsorptionsverbindung eine Zwischenstellung zwischen einer festen Lösung und einer chemischen Verbindung darstellt. Mit der ersteren haben sie den Anfangspunkt gemeinsam, mit der letzteren die Sättigungsgrenze. Doch konnte er das diskontinuierliche Erreichen der Sättigungsgrenze nicht sicher feststellen. Interessant sind die Berechnungen, welche Marc für die Sättigungswerte verschiedener Stoffe gegenüber denselben adsorbierten Stoffen fand; sie weisen auf ein stöchiometrisches Gesetz der Oberflächen hin. Offenbar ist es mit Hilfe der Sättigungskonzentration eher möglich als mit der Konstanten α der Freundlichschen Gleichung zu zeigen, dass die Wahl des Adsorbens für die Reihenfolge der Adsorption verschiedener Stoffe unerheblich ist.

Die Aufdeckung des Sättigungswertes gab Svante Arrhenius[2]) Veranlassung, eine Formel für die Adsorption aufzustellen, welche den Sättigungswert und nur eine willkürliche Konstante enthält. Sie gibt einige Versuche von Schmidt leidlich wieder. Die Versuche über Gasadsorption von Titoff und Homfray werden nur mässig gut durch die Formel dargestellt, bei hohen Temperaturen und geringer Gasadsorption versagt sie aber, ebenso bei Holzkohle-Essigsäureversuchen von Schmidt, wo die verbesserte Schmidtsche Formel, die wir erwähnten, befriedigt. Arrhenius findet dann, dass seine Formel auch auf die Komprimierbarkeit von Flüssigkeiten anwendbar ist, und weist auf die schon von Titoff[3]) erwähnte Parallele hin, welche zwischen der Adsorbierbarkeit der verschiedenen Gase durch Holzkohle und den betreffenden a-Werten in der von der Waalsschen Zustandsgleichung besteht. Diese a-Werte stellen aber ein Maß dar für die Molekülanziehung des Gases. Arrhenius sieht darin den Schlüssel des Problems, es sei anzunehmen, dass die Gase mit grosser gegenseitiger Molekularanziehung auch von den festen Molekülen stark adsorbiert werden; die Erklärung aus Kapillaritätserscheinungen sei unfruchtbar. Fälle von fester Lösung könnten nur bei leichten Gasen wie Wasserstoff und Helium vorkommen. Sonst sei die Adsorption eines Stoffes ceteris paribus der Oberfläche proportional.

Dass die von Arrhenius aufgestellte Formel nur ein beschränktes Anwendungsgebiet hat, hat Schmidt sowie auch Marc gezeigt. Letzterer billigt aber der Arrheniusschen Anschauung den Wert eines idealen Grenz-

[1]) Zeitschrift f. phys. Chemie 76, 1911, 58; s. ferner ibid. 79, 1912; 81, 1913, 64.
[2]) Medd. från. Vet.-Akad. Nobelinstitut Bd. 2, Nr. 7, 1—44.
[3]) Zeitschrift f. phys. Chemie 74, 1910, 674.

falles zu. Wenn nämlich die Dicke der adsorbierten Schicht lediglich eine Funktion der Grenzfläche ist, würde die adsorbierte Menge nur von der Kompressibilität des adsorbierten Gases abhängen, in Wirklichkeit wird aber durch Assoziation der adsorbierten Moleküle und durch Vorkommen fester Lösungen der Fall komplizierter.

Auch die Kapillaritätstheorie ist durch die Beziehung mit der Kompressibilität keineswegs widerlegt, Marc vermutet vielmehr zwischen Oberflächenspannung und Molekülanziehung nahe Zusammenhänge. Auch Freundlich [1]) weist auf den Zusammenhang zwischen Kompressibilität und Oberflächenspannung hin, die man als einander antibat ansehen könne. Je niedriger aber die Oberflächenspannung eines Stoffes ist, desto mehr kann er die eines anderen erniedrigen. Die Bedeutung der Kompressibilität ferner für die Verminderung des Druckgefälles hat Freundlich gleichfalls, wie erwähnt, behandelt.

d) Andere Auffassungen der Adsorption.

Eine dualistische Auffassung von dem gemeinhin Adsorption genannten Vorgang kommt in den Arbeiten von G. von Georgievics [2]) zum Ausdruck. Dieser Forscher kommt auf Grund von Sorptionsversuchen an Wolle mit verschiedenen Säuren in wässeriger Lösung zu dem Schluss, dass die Sorption [3]) aus Lösung im Adsorbens und Adsorption an der Oberfläche zusammengesetzt sei. Die Lösung müsste nach dem Henryschen Gesetze verlaufen, also $\frac{c_1}{c_2} = k$, wenn c_1 die Konzentration im Adsorbens und c_2 die in der umgebenden Phase bedeutet. Das trifft bekanntlich nicht zu, sondern die Formel $\frac{\sqrt[x]{c_1}}{c_2} = k$ gibt den Vorgang annähernd wieder, es tritt also bei wachsender Konzentration eine Sorptionshemmung auf, wodurch die Adsorptionskurven mehr oder weniger stark gekrümmt sind. Dies wird nach der Ansicht von Georgievics nur durch die Adsorption an der Oberfläche hervorgerufen, und zwar um so stärker, je mehr die Adsorption die Lösung überwiegt; die Grösse des Wurzelexponenten x ist also dafür charakteristisch und kann als Kriterium dienen.[4]) Georgievics findet nun bei seinen Versuchen, dass zwischen diesem X-Werte und

[1]) Kapillarchemie S. 42.

[2]) Zeitschrift f. phys. Chemie 83, 1913, 269; 84, 1913, 353; 87, 1914, 669 (Georg. u. A. Dietl); s. ferner Wien. Monatsh. f. Chemie 15, 1894, 705; 16, 1895, 345 (Georg. u. Löwy).

[3]) Auf den Vorschlag von Mc. Bain (Zeitschrift f. phys. Chemie 68, 1910, 473) verwendet Georg. als Sammelbegriff den Ausdruck Sorption.

[4]) Die schon von Bödecker angewendete Formel, welche mit der sog. Adsorptionsisotherme von Freundlich identisch ist, trifft, wie schon erwähnt, nicht für das ganze Adsorptionsbereich zu, sonst müssten die logarithmierten Kurven ja gerade sein, was nicht immer der Fall ist. x ist also nicht konstant. Georg. hilft sich, indem er die Mittelwerte von x verwendet.

der Stärke der Säuren eine Parallelität besteht. Er schliesst daraus, dass die chemische Affinität für die Adsorption massgebend ist. Bei den chemisch indifferenten Gasen nähert sich x dem Werte 1, die Lösung überwiegt also da die Adsorption. Den ganzen Sorptionsprozess habe man sich also folgendermassen zu denken. Zuerst wird der sorbierte Stoff nur gelöst, mit wachsender Konzentration im sorbierenden Körper wird die chemische Affinität wirksam, welche eine Verdichtung um die Moleküle des sorbierenden Körpers, auch die im Innern gelegenen, hervorruft. In dem Maße, als das stattfindet, wird die von den Molekülen des Sorbens auf die noch in der Sorptionslösung enthaltenen Moleküle der Säure ausgeübte Anziehung geringer werden, und es muss die charakteristische Sorptionshemmung eintreten. Bei hinreichender Verdichtung der adsorbierten Säuremoleküle wird eine chemische Reaktion vor sich gehen, und die Kurve wird ganz oder nahezu horizontal verlaufen. Die Adsorption ist also, wie es schon VAN BEMMELEN auffasste und in dem Namen „Absorptionsverbindung" zum Ausdruck brachte, als Vorläufer der chemischen Verbindung aufzufassen.

Diese Anschauung entwickelte GEORGIEVICS an Hand seiner Versuche, bei denen Wolle als sorbierender Stoff fungierte. Nun ist Wolle aber ein quellbarer Stoff und in Wasser einer Gallerte zu vergleichen, in der die Diffusion mitunter fast so glatt verläuft, wie in einer wässerigen Lösung. Daher ist die schnelle Diffusion nicht verwunderlich. Da die Lösung der Adsorption vorausgeht, kann man nicht annehmen, dass die Oberflächenteile in diesem Falle stärker anziehen. Befinden sich die aufgenommenen Moleküle nur an der äusseren Oberfläche des Adsorbens, so sollte nach GEORGIEVICS nicht von Adsorption, sondern von Adhäsion geredet werden. Diese Adhäsion kann bei einer Hemmung der Diffusion (etwa durch die Dichte des Adsorbens) vorliegen. Bei der Aufnahme von chemisch-indifferenten Substanzen kann es sich nicht um Adsorption handeln, sondern nur um Lösung oder um Adhäsion.

GEORGIEVICS sieht seine Anschauung durch die Ergebnisse kinetischer Untersuchungen bestätigt. Die Geschwindigkeit der Sorption wurde nämlich bei verschiedenen Säuregruppen um so mehr durch Erhöhung der Konzentration gesteigert, je grösser der x-Wert war, je grösser also die Adsorption. Damit bringt GEORGIEVICS in Zusammenhang, dass bei den Gasen, wo man das x nahezu = 1 gefunden habe, wo also bloss Lösung im Adsorbens vorliege, die Geschwindigkeit der Sorption bei hohem Druck ebenso gross sei, wie bei niedrigem, wie GIESEN, MC. BAIN u. a. gezeigt haben.

Man muss aber hier einwenden, dass GIESEN[1]) diese Tatsache auch für ein Gas wie Ammoniak festgestellt hat. Die Adsorptionskurve für Ammoniak ist aber stark gekrümmt, GEORGIEVICS kann also da nicht nur

[1]) Annalen d. Physik, 4. Folge 10, 1903, 842.

Lösung im Adsorbens gelten lassen. Nach der Terminologie dieses Forschers wird man hier wohl Adhäsion vermuten müssen, die also im Gegensatz zur Adsorption nicht durch chemische Affinität hervorgerufen wird. Über die Kräfte, welche die Adhäsion bewirken, stellt Georgievics keine Spekulationen an, sie scheint jedenfalls einer „ebensolchen Hemmung" bei höherer Konzentration unterworfen zu sein, wie sie Georgievics als typisch für die „Adsorption" hinstellt. Es mag fraglich erscheinen, ob man die Adsorption in Lösung durch quellbare Stoffe ohne weiteres mit der durch Substanzen wie Kohle vergleichen kann.

Es existieren noch ausser den geschilderten Theorien eine Reihe anderer Auffassungen. Erwähnt sei nur noch die von Lagergren,[1]) welche darauf basiert, dass der adsorbierende Körper von einer komprimierten Flüssigkeitshaut umgeben ist; die Stoffe nun, welche unter Druck löslicher sind, werden sich an der Oberfläche anhäufen, also adsorbiert werden, an denjenigen, welche unter Druck schwerer löslich sind, wird die Lösung konzentrierter werden. Seine Ansichten sind von W. Ostwald[2]) und von Freundlich[3]) kritisiert worden; letzterer zeigte, dass es nicht auf die Löslichkeit ankomme, sondern darauf, ob der gelöste Stoff die Kompressibilität erhöht.

3. Vergleich der Adsorption von Gasen und der von gelösten Stoffen.

Die Gebiete der Adsorption gasförmiger und der gelöster Stoffe sind in früherer Zeit immer getrennt behandelt worden, während man später, besonders, wie es scheint, durch die Forschungen von Bemmelen angeregt, diese beiden Forschungsgebiete zu einem verschmolz. Die für den einen Vorgang gefundenen Gesichtspunkte war und ist man bemüht, auch auf den anderen zu übertragen; das kann besonders von Freundlich, G. C. Schmidt, Sv. Arrhenius und Georgievics gesagt werden, weshalb wir uns auch in dieser Darstellung nicht völlig auf die Adsorption der Gase beschränken konnten. Es erscheint daher angebracht, die Vergleichspunkte und die Besonderheiten der beiden Prozesse kurz zusammenzustellen.

Dieselben Substanzen haben adsorbierende Eigenschaften sowohl gegenüber gelösten als auch gegenüber gasförmigen Stoffen. Die Stärke der Adsorption für die einzelnen Stoffe ist ziemlich unabhängig von der Wahl des Adsorbens bei gelösten und bei gasförmigen Stoffen.

Der quantitative Verlauf ist bei beiden Vorgängen sehr ähnlich, die Adsorptionsisothermen zeigen ein steiles Ansteigen bei niedrigen Konzentrationen und werden flacher bei zunehmender Konzentration, um schliess-

[1]) Bihg. A. K. Svenska-Vet.-Ak. Hand. 24, 2, Nr. 4 u. 5, 1899.
[2]) Zeitschrift f. phys. Chemie 32, 1900, 175.
[3]) Kapillarchemie S. 283.

lich nahezu horizontal zu verlaufen. Die Formel von Schmidt ist auf die Adsorption gelöster wie gasförmiger Stoffe anwendbar. Die Formel von Freundlich gibt die Adsorptionsisotherme für gasförmige wie gelöste Stoffe in einem weiten Bereich wieder. Bei den stark absorbierbaren Gasen (CO_2, SO_2, NH_3) liegt das $\frac{1}{n}$ in denselben Grenzen wie bei den gelösten Stoffen. Bei sehr niedrigen Drucken nähert sich das $\frac{1}{n}$ dem Werte 1, dasselbe ist auch bei sehr niedrigen Konzentrationen für gelöste Stoffe beachtenswert.

Der Einfluss der Temperatur ist in beiden Fällen ähnlich. Das $\frac{1}{n}$ wächst mit steigender Temperatur. Bei niedriger Temperatur wird mehr adsorbiert als bei höherer, und zwar ist dieser Umstand für die Adsorption der Gase von grösserem Belang als für die gelöster Stoffe; er ist allerdings bei letzteren noch nicht viel studiert worden. Nach Freundlich ist die thermische Abhängigkeit in beiden Fällen linear. Für die Gase konnte Titoff [1]) das bestätigen.

Die Geschwindigkeit der Einstellung des Adsorptionsgleichgewichtes weist gleichfalls Ähnlichkeiten auf. Aus beiden Phasen werden die Hauptmengen, durchschnittlich 90 % in wenigen Augenblicken aufgenommen. Für Gase liegen eine grosse Zahl von Beobachtungen vor, dass die Aufnahme des Restes dann längere Zeit, oft noch Tage lang dauerte. Freundlich fand bei der Adsorption gelöster Stoffe in den meisten Fällen eine schnelle Einstellung des vollständigen Gleichgewichts. Doch liegen von Georgievics und Schmidt Beobachtungen vor, nach denen es auch dabei manchmal Tage, ja sogar Wochen lang dauerte. Erhöhung der Temperatur scheint die Adsorption gelöster wie die gasförmiger Stoffe zu beschleunigen.

Die für sich stärker adsorbierbaren Substanzen werden auch aus einem Gemisch adsorbierbarer Stoffe stärker aufgenommen. Die Adsorption eines jeden Stoffes wird aber durch die Gegenwart eines anderen adsorbierbaren Stoffes erniedrigt, es findet eine Verdrängung statt. Für die Adsorption aus einem Stickstoff-Kohlenoxyd-Gasgemisch konnte Miss Homfray einfache Beziehungen aufdecken (cf. S. 17). Die Geschwindigkeit der Adsorption gasförmiger wie gelöster Stoffe wurde wiederholt langsamer befunden als die einzelner Stoffe.

Das sind die Hauptpunkte, die eine gemeinsame Behandlung der beiden Adsorptionsgebiete nahelegen und die seit van't Hoffs grundlegenden Forschungen so vielfach behandelten Analogien zwischen dem gasförmigen und dem gelösten Zustand also um ein neues Gebiet vermehren.

Dagegen muss hervorgehoben werden, dass in der Adsorption flüssig gelöster Stoffe eine grössere Kompliziertheit der Erscheinungen zu er-

[1]) Zeitschrift f. phys. Chemie 74, 1910, 641.

warten ist. Denn abgesehen von den Verschiebungen, die durch Dissoziation, Bildung von Hydraten und sonstige chemische Umsetzungen, sowie durch Verwendung quellbarer Adsorbentien entstehen können, handelt es sich doch hier eigentlich immer um zwei Vorgänge, die Adsorption des Lösungsmittels am Adsorbens oder die Benetzung und die des gelösten Stoffes. Betrachtet man die Grenzflächenspannung als das Hauptmoment bei der Adsorption, so handelt es sich bei der Adsorption der Gase oder Dämpfe um die Spannung fest-gasförmig; bei der Adsorption gelöster Stoffe bildet sich eine neue Grenzflächenspannung fest-flüssig. Deshalb stehen auch der Messung der Adsorptionswärme gelöster Stoffe, wie Freundlich [1]) ausführt, grössere Schwierigkeiten im Wege als bei gasförmigen Stoffen, wo man vom trockenen Adsorbens ausgeht.

4. Adsorption der Dämpfe.

Die Adsorption der Dämpfe verläuft im allgemeinen analog der der Gase. Ein Gas und ein Dampf können sich bei der Adsorption gegenseitig verdrängen, wie wir schon an den Versuchen von Stellwaag bei Verwendung feuchter Gase sahen. Dies den Gasen analoge Verhalten der Dämpfe findet aber nur statt, solange die Gase sich noch vom Sättigungspunkt entfernt genug befinden. Beim Sättigungsdruck des Dampfes tritt an die Stelle der bisherigen Oberfläche fest-dampfförmig eine neue flüssig-dampfförmig, und die Adsorptionskurve wird schliesslich in die Dampfdruckkurve der reinen Flüssigkeit übergehen, wenn nicht Störungen durch Kapillaritätserscheinungen oder durch Quellung bei Verwendung kolloidaler Adsorbentien das Bild trüben.

5. Beurteilung der verschiedenen Theorien.

Aus den vorstehenden Darlegungen dürfte zur Genüge hervorgehen, wie ausgebreitet das Gebiet der Adsorptionserscheinungen ist und wie verschieden und verwickelt die Deutungsmöglichkeiten sind, welche das Problem aufzuweisen hat. Welche Hypothese nun zu wählen ist, kann mit Sicherheit heute noch nicht festgestellt werden. Dem Verfasser scheint die Auffassung Freundlichs diejenige zu sein, welche die Haupterscheinungen der Adsorption am besten zu deuten vermag.

Der adsorbierte Stoff reichert sich danach an der Oberfläche des festen Körpers an, dessen Oberflächenspannung er erniedrigt. Die Grösse der Adsorption wird von der Oberflächenenergie bedingt, d. i. von der Grösse der Oberfläche × ihrer Spannung. Dadurch wird die Hauptmenge des adsorbierten Stoffes aufgenommen, und zwar in kurzer Zeit. Daneben können feste Lösungen sich geltend machen. Sie nehmen längere Zeit in Anspruch, wenigstens bei niedrigen Temperaturen und wenn es sich nicht um Diffusion in quellbaren Substanzen handelt. Bei den stark adsorbierbaren Stoffen überwiegt die Oberflächenerscheinung die der festen Lösung

[1]) Kapillarchemie S. 182.

in dem Maße, dass diese dagegen zu vernachlässigen ist. Bei den Gasen, die eine geringe Adsorption haben, kann die Lösung mehr ins Gewicht fallen. Die chemische Natur des Adsorbens und des adsorbierenden Körpers kommt für die Grösse der Oberflächenspannung wohl in Betracht, doch ist dieser Zusammenhang heute noch wenig aufgeklärt. Dasselbe muss von Eigenschaften des adsorbierbaren Stoffes gesagt werden, mit denen man Beziehungen gefunden hat, wie Kompressibilität und innere Reibung. Auch elektrische Einflüsse werden möglichenfalls zu berücksichtigen sein, wie neuere Versuche von G. C. Schmidt[1]) über Adsorption und Fluoreszenz gezeigt haben. Vielleicht wird auf diesem Wege noch die Brücke von den kapillaren zu den chemischen Eigenschaften der Stoffe geschlagen werden . Dass einfache chemische Reaktionen bei der Adsorption massgebend sind, scheint wenig wahrscheinlich. Aber die durch die Oberflächenkonzentration geschaffenen Zustände sind durchaus dazu angetan, sonst nicht vor sich gehende chemische Prozesse einzuleiten, was, wie erwähnt, schon von Dobeneck berücksichtigt worden ist. Auch ist die chemische Natur des Adsorbens für seine Oberflächenspannung sicherlich von Wichtigkeit, wenn man auch noch wenig darüber weiss.

Die Tatsache, dass die Gleichung von Freundlich sich anwenden lässt, ist noch kein Beweis dafür, dass die Erscheinungen Oberflächenreaktionen sind, denn auch chemische Vorgänge können unter Umständen durch die Gleichung ausgedrückt werden, und die Konstanz von α und $\frac{1}{n}$ ist nur innerhalb eines gewissen Konzentrationsbereiches zutreffend.

Die Formel von G. C. Schmidt wird, da sie 3 Konstanten enthält, meist besser stimmen, was aber für seine Theorie noch nichts besagen will. Dazu müsste die physikalische Bedeutung seiner Konstanten und ihre Beziehung zu feststehenden Eigenschaften der Stoffe erst weiter ergründet sein. Was den von ihm gefundenen Sättigungswert anbetrifft, so ist ein solcher für Gase experimentell unseres Wissens noch nicht gefunden worden; dahin gehende Versuche wären von grossem Interesse. Auch gegen die von Schmidt angewandte Berechnung seiner Versuche sind Einwände erhoben worden,[2]) sowie dagegen, dass er das Lösungsmittel nicht berücksichtigt.[3])

II. Die zu untersuchenden Fragen der Bodenadsorption.

Die hier genannten physikalisch-chemischen Adsorptionsversuche werden nun meist mit Substanzen ausgeführt, die in bezug auf ihre physikalischen und chemischen Eigenschaften eine viel grössere Einfachheit aufweisen, als sie im natürlichen Boden vorliegt. Die agrikulturchemischen Adsorptionsversuche (Ammon und Dobeneck) betrachteten hauptsächlich

[1]) Zeitschrift f. phys. Chemie 83, 1913, 674.

[2]) L. Gurwitsch-St. Petersburg, Zeitschrift f. phys. Chemie 87, 1914, 323.

[3]) Dora Schmidt-Münster, Kolloid-Zeitschrift 14, 1914, 242.

Bodenkonstituenten, welche aber zum Teil künstlich gewonnen, zum Teil aus natürlichen Produkten durch tiefgreifende chemische Prozesse isoliert waren. Diese Resultate lassen sich nun auf den natürlichen Boden nicht ohne weiteres übertragen. Verfasser hat deshalb eine grössere Zahl von möglichst verschiedenartigen Böden auf ihre gasförmige Adsorption geprüft. Hierbei handelte es sich weniger darum, den Verlauf der Adsorption bei den einzelnen Böden zu prüfen; denn aus den genannten bisherigen Adsorptionsversuchen geht hervor, dass dieser bei den verschiedensten Adsorbentien dieselben typischen Erscheinungen aufweist, wie Abhängigkeit von Druck, Temperatur usw. In der Grösse der Adsorption für den gleichen adsorbierten Stoff kommen die Verschiedenheiten des Adsorbens deutlich zum Ausdruck. Vom Standpunkt der Bodenlehre ist nun gerade die Adsorptionsfähigkeit der verschiedenen Böden von Interesse. Es kann nicht bei jedem einzelnen Boden die adsorbierende Kraft für jedes Gas besonders geprüft werden. Vielmehr muss festgestellt werden, ob diese kapillaren Eigenschaften, die wir bei der Adsorption als Hauptagens auffassen, aus den sonst gebräuchlichen Methoden der chemischen oder mechanischen Bodenanalyse irgendwie hergeleitet werden können. Als adsorbierbaren Stoff wählten wir das Ammoniak, weil es sich erstens durch starke Adsorptionsfähigkeit auszeichnet und zweitens in der Luft und besonders der Bodenluft vorhanden ist und so auch praktisch als Stickstoffquelle in Betracht kommt.

Die Oberfläche des Bodens soll nun auch durch die Methode der Hygroskopizitätsbestimmung nach Mitscherlich bestimmt werden. Es lag daher nahe, die für die Ammoniakadsorption und die durch die Hygroskopizitätsmethode gefundenen Werte miteinander zu vergleichen.

Die theoretische Bestimmung der Hygroskopizitätsbestimmung, welche auf der Theorie der Benetzungswärme von Rodewald[1]) fusst, dürfte so bekannt sein, dass nicht näher darauf eingegangen zu werden braucht. Es wird die Wassermenge bestimmt, welche gerade die gesamte Benetzungswärme auszulösen imstande ist. Dabei ist für unseren Vergleich mit der Adsorption des Ammoniakgases von Wichtigkeit, dass diese Wassermenge aufgenommen wird bei einem Druck, der noch weit genug von dem Sättigungsdruck des Wassers entfernt ist, so dass es sich also um die Adsorption eines Dampfes handelt, die, wie wir ausführten, dieselben Eigentümlichkeiten wie die der Gase zeigt. Die Benetzungskurven für verschiedene Substanzen haben die grösste Ähnlichkeit mit den Adsorptionsisothermen der Gase.[2]) Dass man allerdings aus der Hygroskopizität, wie Mitscherlich es tut, die absolute Oberfläche der Bodenteilchen berechnen kann, unter der Voraussetzung, dass die hygroskopische Wasserschicht gerade nur in einer Schichtdicke von einem Molekül die

[1]) H. Rodewald, Die Theorie der Hygroskopizität, Landw. Jahrbücher 31, 1902, 675.

[2]) Vgl. Pattem und Gallagher, Dep. of Agr., Washington 1908, Bur. of Soils, Bull. Nr. 52: Absorption of vapors and gases by soils.

Bodenteilchen überzieht, konnte bisher noch nicht bewiesen werden. Dazu ist über den Zustand der adsorbierten Moleküle noch zu wenig bekannt. Aber es genügt ja auch in den meisten Fällen, relative Werte zu erhalten, was auch für den hier verfolgten Zweck ausreicht.

Wir haben ferner gesehen, dass sich die Adsorption gasförmiger resp. dampfförmiger Stoffe und die gelöster Stoffe unter einheitlichen Gesichtspunkten betrachten lässt. Für beide Vorgänge gilt die Oberflächenenergie als Ursache. Es wurde daher auch die Adsorption gelöster Stoffe mit zum Vergleich herangezogen.

Über die Adsorption gelöster Stoffe durch Boden sind bekanntlich seit über 100 Jahren eine grosse Zahl von Untersuchungen angestellt worden. Die Namen Thompson, Way, Liebig, Henneberg und Stohmann, Brustlein, Peters, Heyden, Knoop u. a. bezeichnen den Weg, welchen die agrikulturchemische Forschung auf diesem Gebiet bis in die 1880 er Jahre genommen hat.[1]) Welchen Stoffen im Boden die eigentümliche Fähigkeit zugeschrieben werden müsse, Basen zu adsorbieren, welche dem Boden in Wasser gelöst dargeboten werden resp. gewisse Basen aus neutralen Salzlösungen der starken Mineralsäuren unter äquivalentem Austausch gegen andere im Boden befindliche festzulegen, war lange Zeit Gegenstand der Diskussion. Dadurch, dass besonders von Lemberg und Gans dieselben Austauschprozesse, die man im Boden festgestellt hatte, auch an gut definierten Mineralien, in Zeolithen, beobachtet wurden, setzte sich immer mehr die Auffassung durch, dass ähnliche wasserhaltige Doppelsilikate auch im Boden die Träger der Adsorption seien. Damit bekannte man sich zu den Anschauungen, welche schon Way gezeigt hatte. Dass aber diese zeolithartigen Substanzen im Boden allein die Basenadsorption bewirken sollen, widerspricht der Tatsache, dass auch andere Substanzen, die im Boden vorkommen, besonders die Humussubstanz, die freien Sesquioxydhydrate und amorphe Kieselsäure, zu Adsorptionsprozessen teils mit, teils ohne Austausch, befähigt sind, wie viele Versuche bewiesen haben.

Die Frage, ob man in den Adsorptionserscheinungen der Ackererde einen chemischen oder physikalischen Vorgang zu sehen habe, wurde gleichfalls lange diskutiert. Während Way die chemische Auffassung vertrat, neigte Liebig einer physikalischen Deutung zu. Die Mehrzahl der Agrikulturchemiker entschied sich schliesslich dafür, eine chemische Umsetzung in den Austauschprozessen zu sehen, deren quantitativer Verlauf nach dem Massenwirkungsgesetz vor sich gehe. Das ist auch die Anschauung, welche Ad. Mayer[2]) vertritt. Für einen chemischen Vorgang sprechen vor allem

[1]) Heyden (Lehrbuch der Düngerlehre, Hannover 1879) hat die ältere Literatur über diesen Punkt ausführlich behandelt. Auch bei O. Neuss, Die Entwicklung der Bodenkunde von ihren ersten chemischen Anfängen bis zum Beginn des 20. Jahrhunderts (Intern. Mitteil. f. Bodenkunde 1914, Bd. 4, 453) ist die Forschung über die Adsorptionserscheinungen der Ackererde weitgehend berücksichtigt.

[2]) Ad. Mayer, Lehrbuch d. Agr.-Chemie, Heidelberg 1905, 2, S. 85 u. f.

die äquivalent verlaufenden Austauscherscheinungen, dagegen aber der Umstand, dass alle die Verhältnisse auch bei der Bodenadsorption vorwalten, welche bei der Adsorption gelöster Stoffe durch Gele und andere Stoffe mit grosser Oberfläche beobachtet worden sind, und die dazu geführt haben, die Adsorptionsreaktionen zu einer besonderen Kategorie von Erscheinungen zusammenzufassen.

Van Bemmelen, der, wie wir erwähnten, den Begriff der „Absorptionsverbindung" eingeführt hat, welcher der Zwitterstellung der Adsorptionsprozesse Rechnung tragen soll, hat sich auch eingehend mit der Basenadsorption der Ackererde beschäftigt. Wie er ausführt,[1]) werden die Adsorptionserscheinungen durch kolloidale Substanzen hervorgebracht, welche mit den adsorbierten Stoffen Absorptionsverbindungen bilden. Die Ackererde enthält Kolloide: kolloide Silikate, Eisenoxyd, Kieselsäure, Humussubstanzen, welche alle die genannten Wirkungen hervorbringen. Die Adsorptionserscheinungen, die bei der Behandlung von Ackererde mit Lösungen erhalten wurden, sind hauptsächlich den kolloiden Silikaten zuzuschreiben. In den kolloiden Silikaten des Ackerbodens sah van Bemmelen Gelgemenge, die mit den kristallisierten Zeolithen nicht zu vergleichen seien.

Es besteht aber in der Wirksamkeit solcher kristallisierter austauschfähiger Zeolithe eine grosse Ähnlichkeit mit amorphen, künstlich hergestellten zeolithartigen Verbindungen, wie sie besonders von Gans dargestellt worden sind. Derartige, durch grosse Austauschfähigkeit für Basen ausgezeichnete Substanzen spielen neuerdings in der Technik unter dem Namen „Permutit" eine grosse Rolle. Man vermutet nun in den die Absorption der Ackererde bewirkenden Stoffen jetzt vielfach den Permutiten sehr ähnliche Substanzen; daher ist dem Studium der Austauschprozesse solcher Permutite in letzter Zeit besondere Aufmerksamkeit gewidmet worden. Auch Vegetationsversuche sind mit ihnen angestellt worden.

Wiegner[2]) hat den Basenaustausch in solchen Permutiten eingehend experimentell und theoretisch behandelt und mit dem Basenaustausch in der Ackererde verglichen. Er wendet auf den Permutit den Begriff der Absorptionsverbindung nach van Bemmelen an. Die Adsorption des Permutits für NH_4-Ionen aus NH_4Cl-Lösungen verschiedener Konzentrationen verläuft bis zur Sättigungskonzentration nach der Gleichung von Freundlich $\frac{x}{m} = \beta c^{\frac{1}{p}}$, und auch die übrigen von Freundlich für Lösungen

[1]) Die Absorptionsverbindungen und das Absorptionsvermögen der Ackererde, Landw. Vers.-Stat. 35, 1888, 61.

[2]) Wiegner, Zum Basenaustausch in der Ackererde. Journal f. Landw. 60, 1912, 111—150 u. 197—222. — In dieser Abhandlung findet sich eingangs eine Übersicht über die Geschichte der Adsorption und des Basenaustausches der Ackererde und der wasserhaltigen Silikate, auf die zur Ergänzung der hier nur skizzenhaft gegebenen Darstellung verwiesen sei.

angeführten Kennzeichen der Adsorption, wie Schnelligkeit der Gleichgewichtseinstellung und geringer negativer Temperaturkoeffizient treffen zu. Wiegner sieht im Permutit eine Kolloidverbindung von Aluminiumhydroxyd und Kieselsäuregel mit grosser innerer Oberfläche, wodurch Adsorptionen möglich werden. Das positiv geladene Kolloid hat eine starke Adsorbierbarkeit für OH-Ionen, wodurch eine Anreicherung von Basen im Gelwasser bewirkt wird, die nach der Freundlichschen Adsorptionsisotherme erfolgt. Bei Eintritt neuer Kationen und Anionen in der Lösung geht ein Austausch der Kationen vor sich, während die Anionen wegen der starken Adsorbierbarkeit der OH-Ionen diese nicht verdrängen können. Die Adsorption der Ackererde zeigt nun durchaus dieselben Erscheinungen wie die des Permutits. Wiegner findet, dass sich die unter vergleichbaren Umständen angestellten Versuche mit Ackererde von Henneberg und Stohmann, Armsby und Brustlein gut in ihrem Verlaufe durch die Adsorptionsisotherme wiedergeben lassen. Die Adsorptionserscheinungen der Ackererde beruhen daher auf denselben kapillaren Vorgängen.

Eine der Wiegnerschen Auffassung entgegengesetzte Anschauung wird von R. Gans [1]) vertreten. Er spricht die Permutite als chemische Verbindungen an, da sie, nach verschiedenen Methoden hergestellt, stets in den konstanten Molekülverhältnissen 3 Mol. SiO_2, 1 Mol. Al_2O_3 und 1 Mol. Base erhalten würden, sofern nur ein Überschuss an Base vorhanden sei.

Die Basen sind darin an Tonerde gebunden, weshalb Gans sie auch Aluminatsilikate nennt, die von den anders erhaltenen Tonerde-Doppelsilikaten zu trennen seien, vor denen sie sich durch bedeutend grösseres Austauschvermögen auszeichnen. Die kolloidalen „zeolithischen" Silikate des Ackerbodens, welche den Basenaustausch in der Hauptsache bewirken, sind ebenfalls solche Aluminatsilikate mit dem charakteristischen Verhältnis von 1 Mol. Al_2O_3 zu 1 Mol. Base, während der Kieselsäuregehalt auch höher als 3 Mol. sein kann. Vorbedingung ist aber alkalische Reaktion des Bodens, wenn diese fehlt, so können sie in Allophane übergehen, welche dieses konstante Molekülverhältnis nicht zeigen und geringere Adsorption haben. In dem Basenaustausch sieht Gans eine chemische Umsetzung, keine Kolloidadsorption. Die grosse Oberfläche sei schon aus dem Grunde nicht als Ursache zu bezeichnen, weil kristallisierte Zeolithe annähernd ebenso grosse Austauschfähigkeit zeigen.

Gans wendet gegen die Wiegnersche Berechnung nach der Formel $\frac{x}{m} = \beta c^{\frac{1}{p}}$ vor allem ein, dass die in Lösung gegangenen Basen dabei unberücksichtigt bleiben. Eine nach der Formel für das Massenwirkungsgesetz aufgebaute Formel ergibt für die Wiegnerschen Versuche eine gute Konstante.

[1]) Zentralblatt f. Min., Geol. u. Pal. 1913, Nr. 22, S. 699—712; Nr. 23, S. 728—741.

Auf die Einzelheiten der Kritik kann hier nicht näher eingegangen werden, ebensowenig auf seine Diskussion mit Hissink,[1]) der auch zu Adsorptionsverbindungen befähigte Gelgemenge in den künstlichen Zeolithen und den zeolithartigen Silikaten des Bodens annimmt.

Es seien nur zwei Punkte der Gansschen Argumentation hervorgehoben: In der Gleichung $\frac{x}{m} = \beta c^{\frac{1}{p}}$ bezeichnet $\frac{x}{m}$ das Verhältnis der adsorbierten Moleküle zur Menge des Adsorbens. Der Permutit hat aber nach Wiegner ein Maximum der Adsorption, wie G. C. Schmidt es für alle Adsorptionserscheinungen als charakteristisch hinstellt. Dieses Maximum ist proportional der Menge des Adsorbens (m), daher bezeichnet $\frac{x}{m}$ auch das Verhältnis der adsorbierten Moleküle zur maximal adsorbierbaren Molekülmenge, also nicht nur die „physikalische", sondern auch die „molekulare" Konzentration. c dagegen gibt nur die physikalische Konzentration, d. h. $\frac{a}{S}$, wenn a die Molekülmenge in der Lösung nach der Adsorption und S die Menge des Lösungsmittels bezeichnet. Dieser Wert kann nun nicht in die Gleichung eingesetzt werden, da nur gleichsinnige Werte darin stehen können. Um auch die molekulare Lösungskonzentration auszudrücken, muss der c-Wert ausgedrückt werden als $\frac{a}{S} : \frac{g}{S}$, worin g die gesamte Molekülmenge Salz der Lösung bedeutet. In diesem Bruch hebt sich S weg und man erhält $\frac{a}{g}$. Betrachtet man nun in einem Versuch mit gleichbleibenden Permutitmengen und wechselnder Lösungskonzentration das Verhältnis dieser molekularen Konzentrationen zueinander, so muss man eine Konstante erhalten, also $\frac{x}{m} : \frac{a}{g} = \text{konst.}$ Diese Gleichung gibt in der Tat die entsprechenden Versuche Wiegners wieder. Da hierbei die Menge des Lösungsmittels ganz ausgeschaltet wird, so kann man, wie Gans ausführt, darin ein Kriterium für den Chemismus resp. Physikalismus der Erscheinungen sehen.

Diese Argumentation erschien uns durchaus einleuchtend. Da wir versuchen wollten, Zusammenhänge zwischen der Adsorption flüssiggelöster Stoffe und der gasförmiger und dampfförmiger aufzusuchen und solche nur erwarten konnten, wenn beide auf Oberflächenerscheinungen beruhen, wandten wir diesem Faktor, also dem Einfluss der Menge des Lösungsmittels unsere Aufmerksamkeit zu. Denn er scheint uns ein leicht zu handhabendes Kennzeichen für die theoretische Stellung der Adsorption gelöster Stoffe zu sein.

Ferner fallen die Gansschen Einwände dann weg, wenn bei der Adsorption kein äquivalenter Austausch stattfindet. Denn nur unter dieser

[1]) Hissink, Landw. Vers.-Stat. 81, 1913, 377.

Voraussetzung konnte Gans die Adsorptionsisotherme so umformen, dass sie in die Formel für das Massenwirkungsgesetz übergeht. Dieser äquivalente Austausch findet aber nur bei der Adsorption der Kationen aus Salzlösungen statt, nicht bei der Adsorption der freien Basen. Auch solche Adsorptionsversuche (von Brustlein) mit Erde und NH_4OH-Lösungen konnte aber Wiegner nach der Adsorptionsisotherme berechnen. Obwohl nun genaue dahin zielende Versuche wenig ausgeführt worden sind, nimmt man gewöhnlich an, dass aus einer äquimolekularen Lösung von beispielsweise KCl und KOH gleiche Mengen an Kalium durch Boden aufgenommen werden, nur im Falle der freien Base ohne Austausch.

Wir haben also die Adsorption der freien im Wasser gelösten Ammonbase näher geprüft, weil nach den obigen Erörterungen die Möglichkeit, dass es sich um chemische Reaktionen handle, dabei ferner zu liegen scheint. Auch erwarteten wir, dass eine event. spezifische Aktion des Ammoniakgases gegenüber den einzelnen Böden, besonders eine solche chemischer Natur, sich auch bei der Adsorption der wässerigen Lösung des Gases erkennen lassen würde. Hier muss freilich gleich bemerkt werden, dass die Hydratisierung des Ammoniaks in Wasser als störender Faktor bei beiden Fragen in Betracht kommt; denn wieweit in wässeriger Lösung NH_4-Ionen und freie NH_3-Moleküle oder Hydrate desselben vorliegen, konnte experimentell noch nicht gefunden werden.[1])

III. Eigene Versuche.

1. Übersicht der experimentellen Untersuchungen.

Der Gang der Untersuchungen war so gegeben: Es wurde eine grössere Zahl von Bodenproben genommen, wobei für die Wahl besonders die Resultate von Ammon und Dobeneck ausschlaggebend war, sowie der Wunsch, in Entstehung, Konstitution und Eigenschaften der Böden Einseitigkeit möglichst zu vermeiden. Über die so ausgewählten Bodenproben mussten wir uns zunächst ein Bild verschaffen, durch mechanische und chemische Untersuchungen nach den üblichen Methoden. Dies geschah, um die Frage zu prüfen, ob die Ammoniakadsorption vielleicht mit irgendwelchen so gewonnenen Merkmalen der Böden in Zusammenhang gebracht werden könne. Die Adsorptionsfähigkeit der Böden für NH_3 unter gleichen Bedingungen wurde sodann nach zwei verschiedenen Methoden festgestellt, um quantitative und vergleichbare Werte zu erhalten, ebenso unter modifizierten Bedingungen. Sodann wurde die Hygroskopizitätsmethode nach Mitscherlich herangezogen, um sie mit den Werten der Ammoniakadsorption zu vergleichen. Ferner wurden die Böden in ihrem Adsorptionsvermögen gegenüber NH_3 in wässeriger Lösung und NH_4Cl-Lösungen geprüft und eine Anzahl von Nebenversuchen gemacht, die sich während der Arbeit als wünschenswert heraus-

[1]) Handbuch der anorganischen Chemie von Abegg, Leipzig 1907, III, 3, S. 72.

stellten. Endlich wurden noch Parallelversuche mit Holzkohle und Permutit angestellt.

Bei den Experimenten blieben die natürlichen Verhältnisse oder die der landwirtschaftlichen Praxis unberücksichtigt, vielmehr schien es uns wünschenswert, die vorliegenden Fragen rein theoretisch zu behandeln.

2. Charakterisierung der verwendeten Bodenproben.

a) Wahl der Bodenproben.

Da es sich bei den folgenden Untersuchungen vornehmlich darum handelte, möglichst allgemeine Regeln oder Gesetzmässigkeiten der Ammoniakadsorption festzustellen, wurden Böden sehr verschiedenartiger Beschaffenheit herangezogen, und zwar deutsche primäre und sekundäre, teils sandigen, teils lehmigen oder tonigen Charakters, sowie ausländische typische Böden. Von drei Böden wurde auch der Untergrund untersucht. Es konnten leider nicht so viel Bodenproben herangezogen werden, wie anfangs beabsichtigt war, da die Umständlichkeit und Langwierigkeit der Untersuchungen eine Beschränkung notwendig machte und von den ausländischen Böden nicht genügend zur Verfügung stand. Es seien hier die verwendeten Bodenproben, im ganzen 14, aufgezählt, deren Beschreibung später folgen soll:

Sekundäre Diluvialböden.
1. Schwachlehmiger Sandboden von Halle a. S. VII. Bonität.
2. Mittlerer Lehmboden von Halle a. S. III. Bonität.
3. Mittlerer Lehmboden von Halle a. S. I. Bonität.

Primäre Verwitterungsböden.
4. Granitboden von Nieder-Bobritzsch.
5. Zechsteinboden von Witzenhausen.
6. Juraboden von Hohenheim, Oberkrume.
7. Juraboden von Hohenheim, Untergrund.
8. Toniger Basaltboden von Hopfgarten i. Hessen.
9. Roter Basaltverwitterungsboden von Ilbeshausen am Vogelsberg.

Roterden.
10. Terra rossa von Abbazia in Istrien, Oberkrume.
11. Terra rossa von Abbazia in Istrien, Untergrund.
12. Roterde von Rio Preto in Brasilien, Oberkrume.
13. Roterde von Rio Preto in Brasilien, Untergrund.
14. Glimmerhaltiger Lateritboden von Morogorro in Ostafrika.

Die Proben der deutschen Böden wurden von mir selbst an Ort und Stelle genommen, mit Ausnahme des Jurabodens von Hohenheim in Württemberg, der mir von dem Direktor der Königlich Württembergischen Saatzuchtanstalt, Herrn Prof. Dr. Wacker freundlichst übersandt wurde, wofür auch an dieser Stelle mein verbindlicher Dank ausgesprochen sei. Die Proben der fremdländischen Böden wurden mir vom Versuchslaboratorium des Landwirtschaftlichen Instituts der Universität Halle bereitwilligst zur Verfügung gestellt.

b) Mechanische Bodenanalyse.

Für die mechanische Bodenanalyse wurde die Kühnsche Methode benutzt. Da es sich nicht um eine genaue Kenntnis der verschiedenen Korngrössen eines einzelnen Bodens handelte, sondern um einen Massstab für die Feinheit der Böden, der einen leichten Vergleich gestattete, bot sich diese gebräuchliche und einfache Methode von selbst dar. Die bei ihr erhaltenen „abschlämmbaren Teile" gestatten eine leichte Orientierung über die Feinheit, die noch verbessert wird, wenn man die als „feiner Sand" (kleiner als 0,25 mm) bezeichnete Partie mit beachtet. Die Einwände, welche von Mitscherlich u. a. gegen die mechanische Bodenanalyse erhoben worden sind und hauptsächlich auf dem verschiedenen Verhältnis von Volumen und Oberfläche beruhen, gelten gleichermassen gegen das Schlämm- wie gegen das Sedimentierverfahren, wozu bei dem ersteren oft noch Fehler hinzutreten, die durch Nebenströmungen im Apparat bedingt sind. Im vorliegenden Falle kommt noch der Übelstand hinzu, dass es sich zum Teil um sehr eisenreiche Böden handelt, bei denen das höhere spezifische Gewicht und der von den einheimischen Böden verschiedene kolloidale Charakter auch Unterschiede bedingt.

Die Kühnsche Methode selbst dürfte so bekannt sein, dass es genügen kann, sie hier nur kurz zu beschreiben.[1]) Der Teil, welcher grösser als 5 mm ist, wird vom Boden abgesiebt und als „Steine" bezeichnet. Der durch das 5 mm-Sieb hindurchgegangene Anteil des Bodens wird mit destilliertem Wasser gekocht und durch ein 2 mm-Sieb in den Kühnschen Schlämmzylinder gegeben. Der auf dem Sieb verbliebene Anteil zerfällt in groben Kies resp. Grus (5—3 mm) und feinen (3—2 mm). Der Teil, welcher kleiner als 2 mm ist und als „Feinerde" bezeichnet wird, wird im Schlämmzylinder in „abschlämmbare Teile" und „Schlämmrückstand" getrennt, was durch wiederholtes Umrühren und 10 Minuten währendes Sedimentierenlassen bis zur Klärung des Wassers geschieht. Der Schlämmrückstand wird durch Sieben in Partien von 2—1 mm (sehr grober Sand), 1—0,5 mm (grober Sand), 0,5—0,25 mm (feiner Sand) und kleiner als 0,25 mm (sehr feiner Sand) gesondert. Alle Teile werden in Prozenten des lufttrockenen Bodens mit Ausschluss der „Steine" ausgedrückt.

Die Bestimmung des Wassers, das der Boden in lufttrockenem Zustande enthält, erfolgte im Trockenschrank bei 105 ° C. durch wiederholtes Trocknen und Wiegen bis zur Konstanz. Das so gefundene und in Prozenten des lufttrockenen Bodens ausgedrückte Wasser wird als „Feuchtigkeit" bezeichnet.

Die Bestimmung des Glühverlustes geschah durch Glühen im Muffelofen bis zur Konstanz.

[1]) Näheres s. „Untersuchungsmethoden im landwirtschaftlichen physiologischen Laboratorium des Landwirtschaftlichen Instituts zu Halle a. S." 1914.

c) Chemische Bodenanalyse.

Für die chemische Bodenanalyse wählten wir unter den vielen vorgeschlagenen Methoden die von Wohltmann eingeführte.[1]) Da es sich für die vorliegende Arbeit nicht darum handelt, die den Pflanzen unmittelbar zur Verfügung stehenden Nährstoffe zu konstatieren, was ja übrigens noch nach keiner Methode gelungen ist, sondern da es hier nur darauf ankam, sich über die chemische Beschaffenheit des Bodens in grossen Zügen ein Bild zu machen, das auch zum Vergleiche der Böden untereinander sich eigne, schien die Anwendung eines so starken Lösungsmittels, wie es Salzsäure vom spez. Gew. 1,15 ist, angebracht. Der kalte 48 stündige Auszug wurde gewählt, weil er die beste Gewähr für Gleichmässigkeit der Resultate zu bieten scheint.

Es gelangen bei dieser Methode 450 g Feinerde (kleiner als 2 mm) zur Untersuchung, welche mit $1^1/_2$ l Salzsäure vom spez. Gew. 1,15 48 Stunden aufgeschlossen werden. Am Tage wird allstündlich umgeschüttelt, des Nachts lässt man absetzen. Die überstehende Flüssigkeit wird nach 48 Stunden abgehebert und durch ein gehärtetes Filter gegeben. 500 ccm davon = 150 g Feinerde werden dann zur Untersuchung verwendet. Durch Eindampfen, Behandeln mit Salpetersäure und mehrmaliges Anfeuchten mit Salzsäure und Eintrocknen wird die organische Substanz zerstört und die Kieselsäure abgeschieden. Das von der unlöslichen SiO_2 Abfiltrierte wird auf 500 ccm aufgefüllt. Das Filtrat wird zur weiteren Bestimmung verwendet und darin in aliquoten Teilen der Gehalt an P_2O_5, Fe_2O_3, Al_2O_3, CaO, MgO und K_2O auf die übliche Art und Weise bestimmt.[2]) Die Bestimmung des Gesamtstickstoffs der Feinerde erfolgte nach der Methode Kjeldahl,[3]) wobei der gesamte Stickstoff zuerst in Ammonstickstoff übergeführt wird, der dann überdestilliert, in titrierter Schwefelsäure aufgefangen und mit Rosolsäure als Indikator gegen Natronlauge zurücktitriert wird.

Die Bestimmung der Kohlensäure erfolgte mit Hilfe des Scheibler-schen Apparats volumetrisch nach Austreiben durch Salzsäure nach der Vorschrift von König.[4])

Da es sich zum Teil um stark eisen- und tonhaltige Böden handelte, konnte der Glühverlust über den Gehalt an organischer Substanz resp. Humus keinen hinreichenden Aufschluss gewähren. Es musste daher eine direkte Kohlenstoffbestimmung vorgenommen werden, wodurch auch die Möglichkeit gegeben wurde, über den Gehalt der Böden an Hydratwasser einen Anhalt zu gewinnen, wenn man von dem Glühverlust das hygroskopische Wasser, die organische Substanz und die Kohlensäure abzog.

[1]) F. Wohltmann, Das Nährstoffkapital westdeutscher Böden, Bonn 1901.

[2]) l. c. S. 60.

[3]) J. König, Die Untersuchung landwirtschaftlich und gewerblich wichtiger Stoffe, 1906, S. 37 u. 137.

[4]) a. a. O. S. 134 u. 1117.

Als Bestimmungsmethode für den Humus wurde die Oxydation mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure gewählt, nachdem Vorversuche gezeigt hatten, dass die Resultate eine hinreichende Genauigkeit aufwiesen.[1]) In herkömmlicher Weise nimmt man an, dass die organische Substanz des Bodens zu 58 % aus Kohlenstoff besteht, so dass durch Multiplikation mit 0.471 ein Schluss auf den Humusgehalt gezogen werden kann. Doch muss gesagt werden, dass die so gefundene Menge keinen grossen Anspruch auf Genauigkeit erheben darf, da wir heute wissen, dass die Humusstoffe im Boden sehr verschiedener Natur sind und sich in so verschiedenen Zersetzungsstadien befinden, dass ein gleichmässiger Gehalt an Kohlenstoff ausgeschlossen erscheint, wozu noch der verschiedene Stickstoffgehalt tritt, der bei dieser Berechnung ganz ausser acht gelassen wird.

Wie schon erwähnt, kann man nach Kenntnis des Humusgehaltes, des hygroskopischen Wassers und der Kohlensäure im Boden durch Subtraktion dieser drei Grössen von dem Glühverlust, wenn der Boden bis zur Vertreibung der Kohlensäure geglüht war, einen Schluss auf das chemisch gebundene Wasser ziehen, zu dessen direkter Bestimmung im Boden es keine genaue Methode gibt. Doch ist auch dieser Schluss höchst unsicher, erstens wegen der oben erwähnten Ungenauigkeit der Humusbestimmung, zweitens aber auch weil die Grenze zwischen Hydratwasser und hygroskopischem Wasser gerade bei den besonders interessierenden Substanzen im Boden keineswegs scharf ist, so dass man nicht sicher sein kann, in den Werten für das hygroskopische Wasser wirklich die ganze adsorptiv festgehaltene Wassermenge zu haben. Die Versuche von Mitscherlich haben gezeigt, dass das hygroskopische Wasser aus den verschiedenen Böden bei sehr verschiedenen Temperaturen ausgetrieben wird, was auf eine verschieden starke Bindung dieses Wassers je nach dem Bodenmaterial zurückzuführen ist. Mitscherlich hat nun, um die Gesamtmenge an hygroskopischem Wasser zu finden, die Trocknung im Vakuum über Phosphorpentoxyd bei 100 ° vorgeschlagen, mit der wohl auch die Resultate gleichmässiger und sicherer sind, unter anderem auch wegen Hintanhaltens der Oxydation der organischen Substanz. Doch scheint mir, auch das so gefundene hygroskopische Wasser ist für einen Vergleich der verschiedenen Böden nicht brauchbar; denn man muss berücksichtigen, dass der Boden zum Teil aus kolloidalen Substanzen besteht, die in der Wässerung und Entwässerung, wie besonders die Arbeiten von van Bemmelen gezeigt haben, charakteristische Eigentümlichkeiten, den von van Bemmelen sogenannten „Umschlagspunkt" aufweisen. Es bestehen also sehr verschiedene Übergänge von Hydrogelen zu Hydraten. Je nachdem, ob nun das Hydratwasser in Silikatverbindungen, in Eisen- oder Tonerdehydrat, in Gips, in organischen Substanzen oder in anderen Stoffen gebunden ist, verhält es sich verschieden, und besonders in den Substanzen, auf deren Menge man gerade aus dem Hydratwasser beim

[1]) Ibidem S. 14.

Boden Schlüsse ziehen will, ist der Übergang von adsorptiv gebundenem zu chemisch gebundenem ein fliessender. Dieser Übelstand musste besonders im vorliegenden Falle sich geltend machen, wo es sich um so verschiedene Böden wie deutsche diluviale oder Verwitterungsböden und tropische Roterden handelte. Wegen dieser Verschiedenheit des Ursprungs des Hydratwassers ist es daher meines Erachtens auch nicht möglich, irgendwelche Schlüsse daraus zu ziehen.

d) Beschreibung der Bodenproben.

Die zur Untersuchung herangezogenen und nach den angegebenen Methoden analysierten Bodenproben seien im folgenden kurz geschildert. Die Resultate der mechanischen und chemischen Bodenanalyse enthält Tabelle Nr 1.

(Siehe die Tabelle S. 40/41.)

Für die mir vom Landwirtschaftlichen Institut der Universität Halle überlassenen Roterdeproben waren bereits vom Versuchslaboratorium chemische Analysen im kalten salzsauren Auszug angefertigt worden. Die Resultate dieser Analysen, ausgeführt von dem Vorsteher des Versuchslaboratoriums, Dr. F. Marshall, wurden mir vom Direktor des Instituts zur Benutzung überlassen.

I. Versuchsfeld, VII. Bonität. Halle a.S.

Die Probe entstammt einem „Kirchenacker" genannten Teile des Versuchsfeldes, der eine niedrige Bonitätsklasse repräsentiert. Er ist ein ziemlich trockener Sandboden, der aber durch Düngung und Kultur verbessert ist; er lagert auf Mergel und hat auch in der Oberkrume, wie die Analyse zeigt, einen erheblichen Gehalt an kohlensaurem Kalk.

II. Versuchsfeldboden, III. Bonität. Halle a.S.

Die Bodenprobe wurde von einer etwas tiefer gelegenen Stelle des Geländes in der als „Dampfpflugversuche" bezeichneten Parzelle genommen. Der Boden ist ein tiefgründiger, fruchtbarer, sandiger Lehmboden mit einem mittleren Nährstoffgehalt.

III. Versuchsfeldboden, I. Bonität. Halle a.S.

Die Bodenprobe war der unter Nr. II genannten sehr ähnlich und wurde auch in der als „Dampfpflugversuche" bezeichneten Parzelle genommen. Der Boden ist aber mehr als der vorhergehende dunkel gefärbt, humus- und tonhaltig.

Die drei ersten Böden sind sekundäre, diluviale Böden.

IV. Granitboden von Nieder-Bobritzsch.

Die Bodenprobe wurde von der Höhe eines Ackerstückes genommen, das aus der Verwitterung eines Granitplateaus entstanden ist, nahe Nieder-

Tabelle

	Steine %	Schlämmanalyse. 100 %. 5—3 mm	3—2 mm	2—1 mm	1—0,5 mm	0,5—0,25 mm	> 0,25 mm	Abschlämmbare Teile
Halle a. S., VII. Bonität, Oberkrume vom Versuchsfeld	2,3	0,48	0,74	1,736	4,622	25,770	46,672	19,98
Halle a. S., III. Bonität, Oberkrume vom Versuchsfeld	1,07	0,114	0,246	0,650	2,282	11,58	44,488	40,64
Halle a. S., I. Bonität, Oberkrume vom Versuchsfeld	0,02	0,465	0,151	0,511	1,752	8,989	43,898	44,234
Granitboden von Nieder-Bobritzsch	—	4,228	4,134	8,2766	10,7882	5,7039	12,9882	53,6811
Zechstein von Vitzenhausen	—	1,5537	1,3094	0,9904	1,3694	2,2859	53,4817	39,0095
Juraboden von Hohenheim, Oberkrume . .	—	0,118	0,105	0,1507	0,2879	1,1548	45,5860	52,5976
Juraboden von Hohenheim, Untergrund 50 bis 75 cm	—	—	—	0,2644	0,5856	2,4052	27,2236	69,4012
Basaltboden von Hopfgarten	—	3,600	0,114	2,406	2,203	5,712	16,160	69,805
Rote Erde von Ilbeshausen	—	0,641	1,090	0,672	2,179	7,079	48,353	39,982
Terra rossa, Oberkrume .	—	—	—	2,2480	3,7568	7,8396	22,4390	63,7166
Terra rossa, Untergrund .	—	—	—	0,7216	4,6468	40,4952	14,2896	39,8468
Brasilianische Roterde, Oberkrume	—	—	—	4,0464	9,0616	39,1400	22,963	24,7888
Brasilianische Roterde, Untergrund	—	—	—	6,9056	10,8156	39,9508	25,032	17,2928
Lateritboden von Morogorro	8,4	2,550	2,1419	5,4993	6,4886	22,664	33,252	27,303

Nr. 1.

Chemische Bodenanalyse.

Feuchtigkeit %	Organ. Substanz %	Glühverlust %	Freie CO_2 %	Hydratwasser %	Stickstoffgehalt %	Kieselsäure %	Eisen + Tonerde %	Eisen %	Tonerde %	Kalk %	Magnesia %	Phosphorsäure %	Kali %
1,742	2,832	6,035	0,52	0,959	0,206	0,0043	1,720	1,217	0,503	1,16	0,1095	0,093	0,075
2,674	2,263	6,826	—	1,953	0,155	0,0086	2,773	1,773	1,000	0,493	0,134	0,0693	0,093
2,433	2,575	6,890	—	1,882	0,215	0,0086	3,147	1,852	1,295	0,532	0,125	0,0708	0,118
2,447	2,353	8,2108	—	2,411	0,231	0,012	5,134	2,805	2,329	0,186	0,386	0,153	0,229
2,267	2,085	12,366	5,341	2,673	0,182	0,0057	3,19	1,878	1,212	8,506	0,599	0,108	0,088
2,698	0,998	6,4368	—	2,741	0,149	0,012	4,474	2,461	2,013	0,113	0,120	0,0924	0,0354
3,874	0,845	7,4726	—	2,754	0,066	0,006	7,013	3,440	3,573	0,123	0,293	0,1297	0,113
7,239	1,624	14,122	–	5,259	0,206	0,0172	7,735	4,948	2,787	0,642	0,564	0,136	0,152
12,093	1,808	20,58	—	6,672	0,149	0,286	14,76	7,939	6,821	0,256	0,606	—	0,069
11,73	1,806	20,97	—	7,434	0,116	0,028	6,87	4,07	2,80	—	—	0,1744	0,044
20,50	0,600	29,31	—	8,150	0,033	0,005	11,35	6,89	4,46	0,06	—	0,2349	0,036
3,11	1,650	9,43	—	4,670	0,140	0,397	28,586	17,254	11,332	0,090	0,027	0,221	0,116
3,10	1,018	7,60	—	3,482	0,109	0,713	28,505	18,312	10,193	0,030	0,048	0,238	0,071
4,86	1,510	19,06	—	12,690	0,135	0,051	8,158	5,971	2,187	0,080	0,076	0,068	0,113

Bobritzsch im Königreich Sachsen (Sektion Freiberg). Die Probe enthält noch ziemlich viel kleinere Granitbrocken.

V. Zechsteinboden von Witzenhausen.

Die Probe wurde auf dem Gelände der Kolonialschule Witzenhausen genommen, von einem Hügel auf der linken Seite des Gelsterbaches. Der Boden ist ein charakteristischer Zechsteindolomit-Verwitterungsboden, er ist von heller Farbe und sehr reich an kohlensaurem Kalk. Der Boden ist ziemlich flachgründig, der Untergrund schon von 20 cm an sehr reich an Kalksteinen; das Verwitterungsgestein steht in geringer Tiefe an.

VI. Juraboden von Hohenheim, Oberkrume.

Die Probe stammt von dem Vermehrungsfeld der Königl. Württ. Saatzuchtanstalt Hohenheim (Blatt Böblingen). Es handelt sich um ein Verwitterungsprodukt aus der Liasformation, das aber in der Oberkrume mit Diluviallehm gemischt sein dürfte. Es ist ein schwach humushaltiger Lehm von bräunlich-gelber Farbe.

VII. Juraboden von Hohenheim, Untergrund.

Um ein typisches Verwitterungsprodukt, das auch mit der vorhergehenden Probe Vergleiche gestattete, mit heranzuziehen, wurde von derselben Hohenheimer Probe eine Partie des Untergrundes, und zwar die Schicht von 50—75 cm untersucht. Sie hat einen höheren Gehalt an abschlämmbaren Teilen als die Oberkrume, so dass man sie eigentlich schon als Tonboden bezeichnen müsste, sehr schwachen Humusgehalt, eine gelbe Farbe und sehr ausgeglichenen Charakter.

VIII. Basaltboden von Hopfgarten.

Die Probe stammt von einem Acker bei Hopfgarten (Sektion Alsfeld). Es ist ein dunkler, tiefgründiger, zäher Tonboden, der reich an Nährstoffen ist und oft unter Nässe leidet. Er ist entstanden durch Verwitterung von Basalt aus dem Vogelsberg in Hessen.

IX. Rote Erde von Ilbeshausen.

Der Boden ist von einem Feldstück oberhalb der Bahnstation Ilbeshausen genommen. Er ist rot gefärbt, tiefgründig und entstammt der Verwitterung von Dolerit-Basalt, von dem sich noch viele Verwitterungsstücke vorfinden; diese sind mürbe, zeigen aussen die rote Farbe des Bodens, sind innerlich grau bis schwarz und von poröser Struktur.

Der Basalt des Vogelsberges kann unter gewissen Umständen zu Bauxit verwittern. Die Bauxite stehen den Lateriten sehr nahe, sie weisen auch die letzten Glieder der Verwitterung Eisenoxyd und Tonerdehydrat auf, besonders das letztere ist kennzeichnend für sie, das sogar in kristalli-

nischer Form als 0,1 mm grosse Hydrargillitkristalle von Liebrich [1]) in den Bauxiten des Vogelsberges nachgewiesen werden konnte. Während man aber für die Lateritbildung, die bei allen Gesteinen zu den typischen Endprodukten führt, einleuchtende kolloidchemische Gründe angeben kann,[2]) ist die Entstehung von Bauxit, die besonders als Umwandlungsprodukt des Basaltes beobachtet worden ist, in unserem Klima noch nicht aufgeklärt. Die Entstehung des Bauxits wird teils mit dem tropischen Klima der Tertiärzeit, teils durch die Einwirkung von Quellwasser erklärt. Andere Forscher nehmen an, dass die Bauxitbildung auch in der Gegenwart andauert.[3]) In dem roten Ton des Vogelsberges zeigt sich nun auffallenderweise die Tonverwitterung und die Bauxitbildung nebeneinander. In der verwendeten Bodenprobe muss man ein sehr eisenreiches Zwischenprodukt erblicken, in dem die Verwitterung noch nicht zur Bildung eigentlicher Bauxite geführt hat. Wir bezeichnen den Boden als „rote Erde" zum Unterschied von den „Roterden", nach dem Beispiel von Blanck.[4])

X. Terra rossa, Oberkrume, 0—25 cm.

XI. Terra rossa, Untergrund, 75—100 cm.

Die Probe, die von Herrn Baron von Biedermann dem Landwirtschaftlichen Institut in Halle a. S. zur Untersuchung gesandt und mir von dem Institut zur Verfügung gestellt wurde, entstammt dem Karstgebiet der Provinz Istrien aus der Nähe von Abbazia. Sie zeigt in der Oberkrume (0—25 cm) ein helleres Rotbraun und wird nach unten zu dunkelrot. Kalk und Magnesia sind aus der Oberkrume ganz, aus dem Untergrund bis auf Spuren ausgewaschen. Die Oberkrume hat mittleren Humusgehalt. Der Gehalt an Eisen und Tonerde ist zwar bedeutend und nimmt im Untergrunde besonders an Al_2O_3 stark zu, ist aber im Vergleich mit den typischen „Roterden" nicht als hoch zu bezeichnen. Charakteristisch ist der hohe Gehalt an hydratisch und hygroskopisch gebundenem Wasser.

XII. Brasilianische Roterde, Oberkrume.

XIII. Brasilianische Roterde, Untergrund.

Die Bodenprobe, die von Herrn Franzisko Schmidt dem Landwirtschaftlichen Institut gesandt worden war, stammt vom Monte Alegro bei Rio Preto in Brasilien. Sie ist dunkelrot gefärbt, in Oberkrume und Unter-

[1]) A. Liebrich, Beitrag zur Kenntnis des Bauxits vom Vogelsberge. Inaug.-Dissert., Zürich 1891.

[2]) A. Luz, Laterit, seine Betrachtung im Lichte der Kolloidchemie. Kolloid. Zeitschrift 14, 1914, 81.

[3]) M. Bauer, Beiträge zur Geologie der Seyschellen, insbesondere zur Kenntnis des Laterits. N. Jahrb. f. Min., Geol. u. Pal. 1898, II. Bd., 163. E. Dittler und C. Doelter, Zur Charakteristik des Bauxits. Zentralblatt f. Min., Geol. u. Pal. 1912, 19.

[4]) E. Blanck, Beiträge zur Kenntnis der chemischen und physikalischen Beschaffenheit der Roterden. Journal f. Landw. 60, 1912, 59.

grund von ziemlich gleichartiger Beschaffenheit, ein Sand von geringem Bindevermögen, im Untergrund noch etwas lockerer. Auffallend ist der hohe Gehalt an K_2O und besonders an P_2O_5 (0,2 %). Eisen und Tonerde treten stark hervor. Der unten stark zunehmende SiO_2-Gehalt deutet auf die Auswaschung derselben hin.

XIV. Laterit von Morogorro.

Der aus Morogorro in Ostafrika stammende Boden, der dunkelrote Färbung zeigt, ist aus sehr glimmerreichem Material entstanden, so dass noch viele Glimmerblättchen und sogar grössere Stücke davon im Boden vorkommen, was bei der schweren Verwitterbarkeit des Glimmers nicht wundernehmen kann. Die grosse Anzahl typischer Lateritknollen, die sich besonders in der oberen Schicht finden, lassen aber die Stellung des Bodens als zum Typus der „Laterite" gehörig nicht zweifelhaft erscheinen.

Die Bodenproben X—XIV wollen wir zusammenfassend als „Roterden" bezeichnen. Sie unterscheiden sich generell von dem Tonverwitterungstypus, wie ihn unser gemässigtes Klima aufweist. Das Endglied der Entwicklung stellt der Laterit dar, bis zu dem es aber eine Fülle von Abstufungen gibt. Die Terra rossa aus Istrien muss man auch zu diesem Verwitterungstypus rechnen. Bei den mediterranen Roterden, die bisher stets auf Kalkgestein beobachtet wurden, kann die durch den Kalk alkalische Bodenlösung, wie es scheint, die Einwirkung der tropischen Sonne und die dadurch bedingte rasche Humuszersetzung ersetzen.

e) Die Reaktion der Böden.

Die Reaktion der Böden wurde, wie üblich, mit Lackmuspapier bestimmt, indem in den mit neutral reagierendem, destilliertem Wasser angefeuchteten Boden ein Streifen blauen und roten Lackmuspapiers gesteckt wurde. Vollständig neutral reagierten die Versuchsfeldböden I. und III. Bonität, Juraboden, Oberkrume und Untergrund, Basaltboden von Hopfgarten, Roterde aus Brasilien, Oberkrume und Untergrund, und der Lateritboden. Eine Blaufärbung des Lackmuspapiers zeigten der Versuchsfeldboden VII. Bonität und der Zechsteinboden, beide wegen des Gehaltes an kohlensaurem Kalk. Eine Rotfärbung des blauen Lackmuspapiers verursachten der Granitboden von Nieder-Bobritzsch, die rote Erde von Ilbeshausen und die Terra rossa in Oberkrume und Untergrund, so dass man es bei diesen vier Böden scheinbar mit einer sauren Reaktion zu tun hat. Doch muss hervorgehoben werden, dass diese Rotfärbung des Lackmuspapiers nur erfolgte bei direkter Berührung des Bodens mit dem Papier. Wurde der Boden auf dem Filter ausgewaschen, so konnte im Waschwasser keine saure Reaktion mit den üblichen Indikatoren nachgewiesen werden. Eine saure Bodenreaktion kann man also nicht mit Bestimmtheit annehmen. Bei dem Granitboden scheint das stark saure Gestein noch am ehesten eine Deutungsmöglichkeit für eine saure Reaktion des Bodens zu ge-

währen. Bei den drei anderen Böden scheint uns die Ursache für die Rotfärbung des Lackmus nicht auf chemischem Gebiet zu liegen; vielmehr kann es sich um einen Adsorptionsvorgang des basischen Farbstoffes handeln, wie er durch die grosse Oberflächenentwicklung dieser Böden bedingt sein kann, der wir auch noch später begegnen werden. Es handelt sich also um das gleiche Problem, das bei den Moorböden Gegenstand einer eingehenden Diskussion gewesen ist. Wenn auch neuerdings der Nachweis, dass im Humus wirkliche Säuren vorhanden sind, gelungen ist,[1]) so ist damit die Möglichkeit, dass auch Adsorptionsvorgänge den Farbenumschlag des Lackmuspapiers bewirken können, noch keineswegs widerlegt. Ramann[2]) führt die Rotfärbung des Lackmuspapiers auf diese Adsorption zurück und teilt danach sogar die Böden in adsorptiv gesättigte und ungesättigte ein. Auch Tonböden können den roten Farbumschlag des Lackmus hervorrufen,[3]) sowie auch reine Tonerde und andere Kolloide, bei denen man einen sauren Charakter kaum als Grund gelten lassen kann. Wir glauben deshalb auch, dass es sich hier bei der roten Erde von Ilbeshausen und der Terra rossa um Adsorptionsvorgänge handelt.[4])

3. Bestimmung der Adsorption der Böden für gasförmiges Ammoniak.

Nachdem die Böden so mechanisch und chemisch charakterisiert waren, konnte zur Bestimmung ihrer Adsorptionsfähigkeit für Ammoniakgas geschritten werden. Es handelte sich darum, die Böden in gleichem Zustande unter denselben Versuchsbedingungen das Gas aufnehmen zu lassen und die pro Gewichtseinheit adsorbierten Mengen möglichst genau festzustellen. Nach mannigfachen Vorversuchen entschieden wir uns für eine Versuchsanordnung, wie sie Ammon und Dobeneck angewandt haben, bei der die adsorbierten Mengen gravimetrisch bestimmt wurden.

a) Gravimetrische Methode.

Die Methode war die folgende:

Das Ammoniakgas, welches aus einer käuflichen Bombe mit flüssigem NH_3 kam und dessen Entwicklungsgeschwindigkeit mit Hilfe des Hahnes und eines Blasenzählers bequem zu regulieren war, passierte erst mehrere Röhren mit Natronkalk und gebranntem Kalk, sodann ein schlangenförmig gewundenes Rohr, das sich in Wasser von Zimmertemperatur befand, darauf einen Dreiwegehahn, der mit seiner dritten Mündung an ein Rohr angeschmolzen war, das zum Messen des Druckes dienen sollte; dieses war zweimal U-förmig gebogen nach Art der Manometerröhren

[1]) Gustav Fischer, Die Säuren und Kolloide des Humus. Kühn-Archiv Bd. IV, S. 1—136, Halle 1914.

[2]) Ramann, Bodenkunde, Berlin 1911, S. 242.

[3]) Dackuhara, J. Kosai, Chem.-Zeitung 1908, Nr. 98.

[4]) Eine einwandfreie Bestimmung der Azidität im Boden mit Hilfe von Konzentrationsketten hat G. Fischer in der erwähnten Arbeit gezeigt. Von ihrer Anwendung konnte leider im Rahmen dieser Versuche kein Gebrauch gemacht werden.

und an dem oberen Ende offen. Die Schenkel des Rohres über der unteren Biegung enthielten Quecksilber, ein Über- oder Unterdruck in der Leitung machte sich durch den Niveauunterschied des Quecksilbers in den beiden Schenkeln kenntlich. Das Ammoniakgas kam dann in die eigentlichen Adsorptionsgefässe, in denen sich der Boden befand, und wurde schliesslich am Ende der Leitung von mit Schwefelsäure getränkten Bimssteinstücken adsorbiert. Die Adsorptionsgefässe, die zur Aufnahme des Bodens dienten, bestanden aus 15 cm langen, beiderseitig zugeschmolzenen Glasröhren von 2,5 cm Durchmesser, die auf kleinen eingeschmolzenen Füssen ruhten. Die Röhren trugen oben auf beiden Seiten, den Enden nahe, dünne Röhrchen, die eingeschliffene Glashähne besassen und so gebogen waren, dass der Gasstrom die durch kurze Gummischläuche miteinander verbundenen Röhren nacheinander durchstreichen konnte. In der Mitte der Röhren befand sich ein ca. 1 cm breiter Tubus zum Einfüllen des Bodens; der Tubus konnte luftdicht verschlossen werden. Es wurden gleichzeitig immer 6 Röhren eingeschaltet, die sich in einem geschlossenen, rings mit Sägespänen ausgelegten Kasten befanden, welcher die Röhren vor Sonnenstrahlen und plötzlichen Temperaturschwankungen schützen sollte. Die Temperatur des Raumes, in dem die Versuche vor sich gingen, war eine ziemlich gleichmässige und schwankte meist von 17—20 ° C. Die Messung der adsorbierten Ammoniakmengen sollte nun so erfolgen, dass die Röhren mit dem Boden vor und nach der Adsorption auf der analytischen Wage gewogen wurden; doch mussten gewisse Korrekturen angebracht werden. Die vorher mit Luft gefülten Röhren waren nach der Adsorption mit Ammoniak gefüllt, wodurch das Gewicht wesentlich verändert wurde, da das spez. Gewicht der Luft zu dem von NH_3 sich verhält wie 1 : 0,59. Um die dadurch hervorgerufene Differenz in Rechnung setzen zu können, musste das Volumen der Adsorptionsgefässe und das Bodenvolumen bekannt sein, das von dem ersteren abzuziehen war, um die Menge des nicht adsorbierten Ammoniaks resp. der vor der Adsorption im Gefäss befindlichen Luft kennen zu lernen.

Das Volumen der Gefässe wurde durch Füllung mit Quecksilber festgestellt. Die Bestimmung des spez. Gewichtes der Böden erfolgte mittels Pyknometer, und zwar wurde so verfahren, wie Mitscherlich [1]) angibt.

Die spez. Gewichte der Bodenproben sind in Tabelle Nr. 2 zusammengestellt.

(Siehe die Tabelle S. 47.)

Da das Ziel der Versuche war, für die sämtlichen Bodenproben vergleichbare Werte zu erhalten, so bot sich in dem verschiedenen Wassergehalt der Böden eine Schwierigkeit. Ammoniak wird bekanntlich von Wasser stark absorbiert (Wasser absorbiert bei 0 ° mehr als sein 1000 faches Volumen NH_3). Ferner zeigt der mit hygroskopischem Wasser

[1]) Mitscherlich, Bodenkunde, Berlin 1913, S. 15.

benetzte Boden nicht die reine Ammoniakadsorption, sondern kompliziertere Erscheinungen, auf die wir später noch eingehen werden. Die Substanzen mussten daher erst getrocknet werden, was zweifellos wegen der Veränderung des Bodens beim Trocknen Übelstände mit sich brachte; doch dürften die wohl als gleichsinnig zu betrachtenden Fehler bei den meist geringe Mengen organischer Substanz enthaltenden Böden nicht allzu sehr ins Gewicht fallen. Eine unmittelbare Anwendung auf natürliche Verhältnisse war zudem, wie schon erwähnt, nicht beabsichtigt. Die Frage des Verhaltens lufttrockenen Bodens musste eventuell einer besonderen Untersuchung vorbehalten werden.

Tabelle Nr. 2.

Spezifische Gewichte der Böden.

Halle a. S. VII. Bonität-Boden	2,66
Halle a. S. III. Bonität-Boden	2,65
Halle a. S. I. Bonität-Boden	2.65
Granitboden von Nieder-Bobritzsch	2,62
Zechsteinboden von Witzenhausen	2,69
Juraboden von Hohenheim, Oberkrume . . .	2,47
Juraboden von Hohenheim, Untergrund . . .	2,76
Basaltboden von Hopfgarten	2,77
Rote Erde von Ilbeshausen	2,87
Terra rossa, Oberkrume	2,70
Terra rossa, Untergrund	2,83
Brasilianische Roterde, Oberkrume	3,13
Brasilianische Roterde, Untergrund.	3,16
Lateritboden von Morogorro	2,93

Es wurde so verfahren, dass eine bestimmte Menge lufttrockener Feinerde (kleiner als 2 mm) in einem Trockengläschen abgewogen und im Trockenschrank bei 105 ° C. bis zur Konstanz getrocknet wurde. Darauf wurde dieser Boden möglichst schnell in das zuvor getrocknete und gewogene Adsorptionsgefäss geschüttet, das dann noch einmal für kurze Zeit in den Trockenschrank gestellt wurde, um die beim Umschütten etwa angenommenen Wasserspuren wieder zu vertreiben, und nach Erkalten im Exsikkator wurde rasch der Tubus geschlossen. Die Adsorptionsgefässe wurden dann gewogen und an der oben beschriebnen Stelle in die Ammoniakleitung eingesetzt. Es wurde nun ein kontinuierlicher, langsamer Ammoniakstrom durchgeleitet, der Tag und Nacht ging. Die Gefässe wurden täglich ein- bis zweimal gewogen, bis keine merkliche Zunahme mehr stattfand, sondern nur noch ein Schwanken um die Gleichgewichtslage, was wohl auf die Veränderung des Luftdruckes und der Zimmertemperatur zurückgeführt werden kann. Dieser Zeitpunkt war meist erst nach drei bis vier Tagen erreicht, doch dauerte es bei einzelnen Böden mit starker Adsorption auch über 6 Tage. Die Zunahmen waren

Tabelle Nr. 3.

Boden vom Versuchsfeld I. Bonität.

Beispiel zur gravimetrischen NH_3-Adsorptionsbestimmung.

	a	b
Gewicht des Adsorptionsgefässes mit dem getrockneten Boden	60,8586 g	61,4451 g
Gewicht des leeren Adsorptionsgefässes	43,0524 „	44,4617 „
Folglich angewandte trockene Bodenmenge	17,8062 „	16,9834 „
Spezifisches Gewicht des Bodens	2,645	2,645
Volumen des Bodens	6,732 ccm	6,421 ccm
Volumen der Adsorptionsgefässe	51,00 „	53,20 „
Volumen des Luftraumes in den Adsorptionsgefässen	44,268 „	46,779 „
Gewicht desselben bei 18°	0,05370 g	0.05674 g
Gewicht des gleichen Volumen NH_3 bei 18°	0,03219 „	0.03401 „
Differenz	0,02151 „	0,02273 „
Berechnetes Anfangsgewicht des Adsorptionsgefässes	60,8371 „	61,4224 „
Gewicht des Adsorptionsgefässes nach dem 1. Tag Adsorption	61,0438 „	61,6245 „
„ „ „ „ „ 2. „ „	61,0528 „	61,6300 „
„ „ „ „ „ 3. „ „	61,0556 „	61,6329 „
„ „ „ „ „ 4. „ „	61,0612 „	61,6365 „
„ „ „ „ „ 5. „ „	61,0608 „	61,6360 „
Gewichtszunahme des Adsorptionsgefässes	0,2237 „	0,2136 „
NH_3-Adsorption pro 100 g Erde	1,25630 „	1,25769 „
„ „ „ „ „ im Mittel	1,2570 g	
NH_3-Adsorption pro 1 g Erde im Mittel	16,219 ccm (normal)	

Tabelle Nr. 4.

Die Ammoniakgas-Adsorption der Böden (gravimetrische Methode).

Bezeichnung der Böden	1 g trockener Boden adsorbiert ccm NH_3	100 g trockener Boden adsorbieren g NH_3
Halle a. S. VII. Bonität	9,488	0,7353
Halle a. S. III. Bonität	13,503	1,0465
Halle a. S. I. Bonität	16,219	1,2570
Granitboden von Nieder-Bobritzsch	13,795	1,0691
Zechsteinboden von Witzenhausen	11,788	0,9137
Juraboden von Hohenheim, Oberkrume	13,124	1,0171
Juraboden von Hohenheim, Untergrund	19,848	1,5382
Basaltboden von Hopfgarten	35,729	2,7690
Rote Erde von Ilbeshausen	55,020	4,2641
Terra rossa, Oberkrume	16,674	1,2922
Terra rossa, Untergrund	32,495	2,5184
Brasilianische Roterde, Oberkrume	15,843	1,2278
Brasilianische Roterde, Untergrund	16,588	1,2856
Lateritboden von Morogorro	18,620	1,4431

zuerst sehr gross, über drei Viertel der ganzen Menge am ersten Tage, und wurden dann immer kleiner.

Um von dem Verlauf der Versuche und der Berechnung ein Bild zu geben, möge hier ein Beispiel folgen (s. Tabelle Nr. 3). Es wurden zuerst in alle 6 Glasgefässe Proben des gleichen Bodens getan. Da aber die Kontrollbestimmungen nichts zu wünschen übrig liessen, begnügten wir uns im weiteren Verlaufe mit 2 Kontrollbestimmungen. Die Resultate der Untersuchung bei den 14 Bodenproben enthält Tabelle Nr. 4.

(Siehe die Tabellen Nr. 3 u. 4 auf S. 48.)

b) Volumometrische Methode.

Bevor wir daran gehen, aus diesen Resultaten Schlüsse zu ziehen, wollen wir erst noch auf einige Untersuchungen eingehen, die den Zweck hatten, die beschriebene Methode der Adsorptionsbestimmungen durch eine andere auf ihre Zuverlässigkeit zu prüfen. Denn bei dem oben geschilderten Verfahren blieben erstens die Druckänderungen der Atmosphäre unberücksichtigt, zweitens die, wenn auch geringen, Temperaturschwankungen im Versuchsraum, und endlich waren die Bodenproben zwar von Wasser befreit, nicht aber von adsorbierten Luftgasen. Auch der eigentliche Verlauf der Adsorption und das Ende derselben traten nicht mit der wünschenswerten Schärfe in die Erscheinung. Den Vorzug, den Verlauf der Adsorption deutlich sichtbar zu machen, hat in hohem Maße ein von Hilgard zuerst konstruierter und von Wohltmann für Vorlesungszwecke modifizierter Apparat.[1]) Bei diesem wird in einer aufrecht stehenden, oben verschlossenen Röhre, die mit Ammoniakgas gefüllt ist und unten in ein mit Quecksilber gefülltes Gefäss hineinragt, mittels einer dafür geeigneten Zange eine Bodenprobe gebracht, die nun das Ammoniak in der Röhre aufnimmt. In dem Maße wie das Ammoniak adsorbiert wird, steigt das Quecksilber in der Röhre. Dieser Vorlesungsapparat lenkte unser Augenmerk auf die volumetrische Bestimmung der Adsorption. Zu quantitativen Untersuchungen bot sich da ein Apparat dar, wie ihn Chappuis,[2]) Kayser[3]) u. a. zur Bestimmung der Adsorption von Gasen durch Holzkohle benutzt haben. Wir meinten vor der Umständlichkeit dieses Verfahrens um so weniger zurückschrecken zu dürfen, als eine solche Versuchsanordnung auch neben der leichten und genauen Regulierbarkeit von Druck und Temperatur die Möglichkeit bot, die Adsorption bei verschiedenem Druck zu prüfen und somit die NH_3-Adsorption des Bodens mit den bei Holzkohle erhaltenen Adsorptionsisothermen zu vergleichen, was theoretisch wichtig ist. Wir benutzten einen Apparat, der dem von Kayser gebrauchten fast gleich war. Wir wollen ihn Adsorptiometer

[1]) Eine Beschreibung dieses Apparates findet sich im Chemischen Zentralbl. 1905, II, S. 650.

[2]) Wiedemann, Annalen d. Physik u. Chemie, N. F. Bd. 12.

[3]) H. Kayser, Wiedemann, Annalen d. Physik u. Chemie, N. F. Bd. 12.

nennen. Seine Zusammensetzung ähnelt der eines Luftthermometers (siehe Fig. 3).

An einem festen Gestell, das mit einer Millimeterskala versehen ist, ist ein senkrechtes, ca. 120 cm langes Glasrohr A von 10 mm Durchmesser befestigt, das an seiner ganzen Länge eine Einteilung in Kubikmillimeter hat. Parallel dazu befindet sich ein ebenso weites Glasrohr an der Skala, das in vertikaler Richtung verstellbar und unten mit dem anderen Glasrohr durch einen dickwandigen Gummischlauch verbunden ist. Dieser

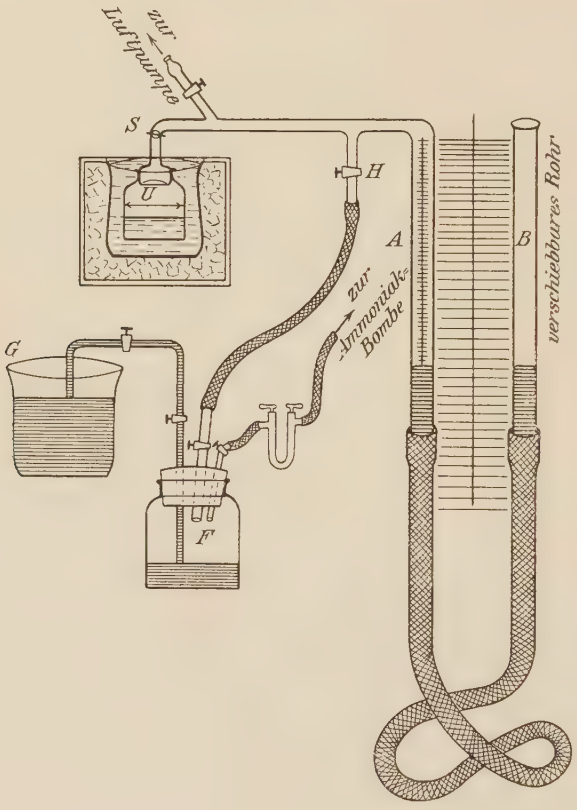

Fig. 3.

sowie die beiden Rohre sind bis zu einer Höhe von ca. 50 cm mit Quecksilber gefüllt. An das Rohr A schliesst sich oben ein wagerechtes enges Rohr, das in etwa 30 cm Länge wieder nach unten umgebogen ist und in einen Hals von 3 cm Durchmesser mündet; dieser ist eingeschliffen in ein ca. 50 ccm fassendes Glasgefäss, welches zur Aufnahme der adsorbierenden Substanz bestimmt ist. Kurz vor der Umbiegung befindet sich in dem engen Rohr ein Hahn S zur Isolierung des Adsorptionsgefässes. Ferner münden in das enge wagerechte Rohr zwei mit eingeschliffenen Hähnen versehene Glasröhren, von denen die eine zur Luftpumpe und die andere zu der Ammoniakleitung führt. Die Zuführung des Ammoniaks geschieht

in der Art, dass das Gas aus der Bombe durch zwei U-Röhren mit Natronkalk und gebranntem Kalk strömt und darauf in eine Flasche F gelangt, die durch einen dreifach durchbohrten Stopfen verschlossen ist. Ein Rohr dient zur Zuleitung des Ammoniaks nach F, eins führt zum Adsorptiometer und eins, das fast bis auf den Boden der Flasche reicht, ist oberhalb derselben heberförmig umgebogen und ragt in ein höher stehendes Gefäss G, das mit Quecksilber gefüllt ist. Letzteres dient als Verschluss und strömt in die Flasche F resp. wieder in das obere Gefäss zurück, je nach der Menge Gas, die sich in der Flasche F befindet.

Als Temperatur, unter der die Adsorption vor sich gehen sollte, wurde 0° gewählt, da sich diese am gleichmässigsten erhalten lässt. Das Adsorptionsgefäss U taucht zu dem Zweck in ein mit Wasser gefülltes Becherglas, welches sich in einem weiteren, mit Filz bekleideten Gefäss befindet, das mit Eisstücken angefüllt ist. Die Temperatur des Wassers zeigte konstant 0°.

Der Druck in dem Adsorptiometer lässt sich innerhalb gewisser Grenzen durch Verstellen des Rohres B verändern. Er wird abgelesen an der Skala hinter den Rohren A und B, indem der Niveauunterschied der Quecksilbersäulen zu dem gleichzeitig abgelesenen Barometerstand in Beziehung gesetzt wird.

Das Volumen des im Apparat befindlichen Ammoniaks wird an der Kalibrierung des feststehenden Rohres A abgelesen; doch müssen die Rauminhalte der anderen Teile des Apparates, und zwar für sich, des Adsorptionsgefässes U, soweit es im Wasser steckt, des folgenden Röhrenteiles bis zu dem Hahn S und des Teiles von S bis zur Kalibrierung in A genau bekannt sein.

Das Adsorptiometer gestattet die Beobachtung der Adsorptionen bei verschiedenem Druck. Obwohl es sich für uns meist um die Feststellung der Adsorption des Bodens bei einem bestimmten Druck handelte und die Adsorption unter verschiedenen Drucken nur zweimal durchgeführt wurde, so sei doch der Verlauf des Versuchs für diesen Fall geschildert, da auch der Gang des einfacheren Experiments daraus erhellt.

Gang des Versuchs.

Der zu untersuchende Boden wurde erst nach dem Vorschlag von Mitscherlich im Vakuum über P_2O_5 bei 100° getrocknet.

Von diesem Boden wurde eine gewisse Menge, ca. 10 g, möglichst rasch in das zuvor gewogene Adsorptionsgefäss U geschüttet, dieses mit einem dicht schliessenden Glasdeckel verschlossen und gewogen. Darauf wurde das Gefäss an den Glasschliff des Adsorptiometers angesetzt und dieses eine Weile noch gründlich unter gelindem Erwärmen des Gefässes evakuiert, um den Boden von Luft und etwa wieder angezogenen Wasserspuren zu befreien und den Apparat luftleer zu machen. Leider machte sich hierbei der Übelstand geltend, dass keine gute Luftpumpe zur Verfügung

stand, so dass das Vakuum nur bis auf ca. 6 mm gebracht werden konnte. Der so im Apparat verbleibende kleine Luftrest wurde bei der weiteren Berechnung berücksichtigt. Für die Adsorption selbst dürfte der so entstandene Fehler wegen seiner Kleinheit sowie wegen der geringen Adsorbierbarkeit von Luft im Vergleich mit Ammoniakgas belanglos sein. Nach längerem Evakuieren wurde der Hahn zur Luftpumpe geschlossen. Die Quecksilbersäule stand nun in A ganz hoch und um den Luftdruck (bis 6 mm) höher als in B. Nun wurde der Hahn S, der zum Adsorptionsgefäss führt, geschlossen und der Hahn zu dem Ammoniakreservoir geöffnet. Das Ammoniak strömte in den Apparat, während das Quecksilber in dem Rohr A sank und in B stieg. Nach Schliessen des Hahnes A wurde der Niveauunterschied der Quecksilbersäulen in A und B und der Luftdruck an einem im Zimmer befindlichen Heberbarometer abgelesen. Ferner wurde das Volumen an der Kalibrierung von A und die Temperatur des Raumes bestimmt. Die Menge des im Adsorptiometer befindlichen Quecksilbers war nun bekannt, da Volumen (abgelesenes Volumen in A + Volumen des Apparates bis Hahn S), Druck (Barometerstand ± Niveauunterschied zwischen A und B) und Temperatur feststanden. Nun wurde der Hahn S geöffnet, das Ammoniak strömte in das Gefäss U und die Adsorption konnte beginnen. Ihren Verlauf konnte man an dem Steigen der Quecksilbersäule in A verfolgen. Sie verlief zuerst sehr stürmisch; der grösste Teil der Adsorption ging in den ersten Minuten vor sich, so dass eine zeitliche Messung unmöglich war, wie das auch schon bei den Versuchen von Kayser und Chappuis sich gezeigt hatte. Das Adsorptionsgefäss U wurde nun von dem Wasser des Thermostaten umgeben, dessen Temperatur auf 0° gehalten wurde. Wenn ein Gleichgewicht eingetreten war, was daran erkannt werden konnte, dass das Quecksilber in A nicht mehr stieg, wurde der Hahn S geschlossen und es erfolgte die erste Beobachtung, d. h. es wurde die Aussentemperatur, der Barometerstand, der Niveauunterschied der Quecksilbersäulen und das Volumen in A abgelesen. Die Menge des jetzt im Apparat befindlichen, nicht adsorbierten Ammoniaks setzte sich nun aus folgenden drei Teilen zusammen:

1. das Gasvolumen von der Quecksilbersäule in A bis zum Hahn S bei dem im Adsorptiometer festgestellten Druck und der Temperatur des Raumes;
2. das Gasvolumen von dem Hahn S bis zum Adsorptionsgefäss bei dem im Adsorptiometer festgestellten Druck und der Temperatur des Raumes;
3. das Gasvolumen im Adsorptionsgefäss, soweit es im Wasser steckte, vermindert um das Volumen des Bodens bei dem im Adsorptiometer herrschenden Druck und der Temperatur von 0°.

Die Summe dieser drei Grössen auf 0° und 760 mm Druck reduziert, abgezogen von der bei der vorhergehenden Füllung in den Apparat gelassenen Menge Ammoniak, ergab die Adsorption der eingefüllten Boden-

menge bei 0° und dem Druck, wie er festgestellt war. Nun konnte die Adsorption unter vermehrtem Druck vor sich gehen, und zu diesem Zweck erfolgte jetzt die zweite Füllung mit Ammoniak, nachdem der Hahn S geschlossen war. Der neue Stand der Quecksilbersäule in A, der Niveauunterschied, Barometerstand und Aussentemperatur wurden abgelesen und so die Menge Ammoniak berechnet, die sich im Apparat von Hahn S bis zur Quecksilbersäule befand. Die Gesamtmenge des im Adsorptiometer befindlichen Ammoniaks bestand nun 1. aus dieser Menge, 2. der bei der ersten Beobachtung als adsorbiert festgestellten und 3. der oben unter 2 und 3 genannten Menge. Darauf wurde wieder Hahn S geöffnet und die Adsorption ging vor sich. Es wurde wiederum das Gleichgewicht abgewartet und wie beim erstenmal beobachtet, wobei die unter vermehrtem Druck erfolgte Adsorption des Gases festgestellt wurde. Nun wurde wieder Ammoniak zugelassen und so fort, bis sich so viel Ammoniak in dem Apparat befand, dass der Druck nach Beendigung der Adsorption die gewünschte Höhe hatte. Die Zahl und Abstände der so erhaltenen Beobachtungen, d. h. also der verschiedenen Drucke, für welche die adsorbierten Gasmengen bestimmt waren, konnte man dadurch regulieren, dass man mehr oder weniger Gas mittels der Vorrichtung in G und F bei jeder Füllung in den Apparat strömen liess, sowie zum Teil durch Verstellen des beweglichen Rohres B.

Ein ausführliches Beispiel zeigt Tabelle Nr. 5.

(Siehe die Tabelle auf S. 54.)

Um die gravimetrischen Adsorptionsbestimmungen zu kontrollieren, handelte es sich vor allem darum, mehrere Bodenproben bei gleicher Temperatur und gleichem Druck zu prüfen. Als Temperatur war 0° gegeben und für den Druck wählten wir einen Druck von 760 mm Quecksilber auf 0° reduziert. Bei diesen Untersuchungen wurde nicht bei jeder neuen Füllung abgewartet, bis die Adsorption ihr Ende erreicht hatte, sondern es wurden so viele Füllungen im Laufe eines Tages vorgenommen, bis es ungefähr möglich schien, den Druck im Adsorptiometer auf 760 mm zu bringen. Es brauchte nur immer festgestellt zu werden, wieviel Ammoniak bei einer Füllung in den Apparat kam und wieviel vor der Füllung in dem Raum von dem Hahn S bis zur Quecksilbersäule in A war, um die Gesamtmenge des im Apparate vorhandenen Gases berechnen zu können; davon wurde die zum Schluss als nicht adsorbiert beobachtete Menge abgezogen, um die bei 0° und 760 mm Druck adsorbierte Menge zu erhalten. Der schliessliche Druck im Adsorptiometer wurde unter Berücksichtigung des jeweiligen Barometerstandes durch Verstellen des Rohres B bis auf ca. 2 mm genau eingestellt. Die Zeit bis zur vollen Sättigung währte gewöhnlich über 24 Stunden, aber nicht so lange wie bei den gravimetrischen Bestimmungen, was wohl dadurch zu erklären ist, dass die Verdrängung der adsorbierten Luftgase bei der

Tabelle Nr. 5.

Adsorptionsbestimmung bei verschiedenem Druck.

Juraboden von Hohenheim, Oberkrume. Angewandte Menge 10,6603 g.

	a	b	c	d	e	ccm bei 0° und 76 cm Hg.					
	ccm	ccm	ccm	°C.	cm	f	g	h	i	k	l
	41,04										
	8,97										
Luftrest bei Beginn	50,01	—	—	19,5	0,52	—	0,319	—	—	—	—
	80,44										
	8,97										
1. Füllung . . .	89,41	—	—	19,5	82,79	90,908	—	—	—	90,589	—
	45,36							0,180			
	8,97			0°				4,725			
1. Beobachtung . .	54,33	2,3	56,375	20,1	6,37	—	4,242	4,905	9,147	—	81,442
	76,16										
	8,97										
2. Füllung . . .	85,13	—	—	20,0	76,12	79,446	—	—	—	165,793	—
	61,11							0,732			
	8,97			0°				19,228			
2. Beobachtung . .	70,08	2,3	56,375	20,0	25,92	—	22,270	19,960	42,229	—	123,564
	76,65										
	8,97										
3. Füllung . . .	85,62	—	—	20,0	76,29	80,083	—	—	—	223,606	—
	77,44							1,324			
	8,97			0°				34,914			
3. Beobachtung . .	86,41	2,3	56,375	20,8	47,07	—	49,729	36,238	85,967	—	137,639
	46,60							1,573			
	8,97			0°				41,415			
4. Beobachtung . .	55,57	2,3	56,375	20,3	55,83	—	37,998	42,988	80,986	—	142,620
	79,34										
	8,97										
4. Füllung . . .	88,31	—	—	20,1	75,25	81,444	—	—	—	267,052	—
	77,05							1,832			
	8,97			0°				47,613			
5. Beobachtung . .	86,02	2,3	56,375	16,5	64,19	—	68,514	49,445	117,959	—	149,093
	50,63							2,164			
	8,97			0°				56,363			
6. Beobachtung . .	59,60	2,3	56,375	16,9	75,98	—	56,113	58,527	114,640	—	152,412

Es bedeutet:

a das im Rohr A abgelesene Volumen + Röhreninhalt vom Beginn der Kalibrierung bis zum Hahn S;

b das Volumen der vom Hahn S bis zum Adsorptionsgefäss führenden Röhre ausserhalb des Thermostaten;

c das Volumen des im Thermostaten befindlichen Adsorptionsgefässes abzüglich des Bodenvolumens;
d die bei der Ablesung herrschende Aussentemperatur und die Temperatur im Thermostaten (0° C.);
e der Druck in Zentimetern Quecksilber.

Die folgenden Rubriken bezeichnen Kubikzentimeter NH_3 auf Normalbedingungen reduziert:

f die bei der Füllung im Rohr A enthaltene Gasmenge;
g die bei der Beobachtung vom Hahn S bis zum Quecksilber in A enthaltene Gasmenge;
h die im Adsorptionsgefäss und die in der Röhre darüber bis S enthaltene Gasmenge;
i die im ganzen Adsorptiometer bei dem betreffenden Gleichgewicht vorhandene freie Gasmenge;
k Gesamtmenge des im Adsorptiometer befindlichen Gases;
l die gesamte bei dem betreffenden Gleichgewicht vom Boden adsorbierte Gasmenge.

Zwischen der 3. und 4. sowie der 5. und 6. Beobachtung wurde kein freies Gas zugefüllt, sondern die Druckveränderung durch Verstellen des Rohres B bewirkt.

(Fortsetzung von Seite 53.)

gravimetrischen Methode den Prozess verzögert. Es wurde bei weitem der grösste Teil des adsorbierten Ammoniaks in wenigen Augenblicken aufgenommen; die dann folgende, längere Zeit andauernde Aufnahme von Gas macht es wahrscheinlich, dass ein kleiner Teil des adsorbierten Gases in fester Lösung vorhanden war.

Es wurden nun bei einer Anzahl Böden, die vorher im Vakuum über P_2O_5 bei 100° getrocknet waren, die Adsorption bei 0° und 760 mm festgestellt.

Die Resultate, verglichen mit denen der gravimetrischen Bestimmungen, zeigt die folgende Tabelle Nr. 6.

Tabelle Nr. 6.

Vergleich der volumometrischen und gravimetrischen Adsorptionsbestimmung.

Bezeichnung der Böden	1 g trockener Boden adsorbiert Kubikzentimeter NH_3 (normal)		Differenz der volumometr. gegen die gravimetrische Methode
	gravimetrische Bestimmung	volumometr. Bestimmung	
Halle a. S. VII. Bonität	9,488	11,416	+ 1,929
Witzenhausen.	11,788	13,893	+ 2,105
Hohenheim I	13,124	14,297	+ 1,173
Granitboden	13,795	15,912	+ 2,117
Lateritboden	18,620	20,994	+ 2,374
Terra rossa, Untergrund	32,495	38,352	+ 5,857
Brasilianische Roterde, Oberkrume .	15,843	16,790	+ 0,947

Die Adsorptionswerte, welche die volumometrische Methode lieferte, sind danach alle etwas höher als die der anderen. Wir glauben, dass der Grund hierfür in der niedrigeren Versuchstemperatur, unter welcher die Böden im Adsorptiometer adsorbierten, zu suchen ist. Daraus dürfte es sich auch erklären, dass die Unterschiede da grösser sind, wo die

Adsorption an sich eine höhere ist. Die bei den Hohenheimer Boden und der brasilianischen Roterde sich zeigenden geringeren Abweichungen möchten wir auf Versuchsfehler bei der Bestimmungsmethode mit dem Adsorptiometer zurückführen.[1]) Überhaupt erfüllte diese Methode in bezug auf Genauigkeit nicht unsere Erwartungen, wie sich bei angestellten Kontrollversuchen ergab; wo Kontrollbestimmungen ausgeführt wurden, waren die Schwankungen viel grösser als bei den gravimetrischen Bestimmungen, die ja auch in der Versuchsanstellung wesentlich einfacher sind.

Da es sich hauptsächlich darum handelte, relativ richtige Werte zu erhalten, so glauben wir, dass die mit dem Adsorptiometer erhaltenen Werte die Brauchbarkeit der Resultate des gravimetrischen Verfahrens unterstreichen. Es sollen daher im folgenden nur die in Tabelle Nr. 4 angeführten Zahlen Verwendung finden.

c) Besprechung der Resultate.

Überblickt man die Adsorptionswerte der 14 verwendeten Bodenproben, so sieht man, dass die meisten zwischen 10 und 20 liegen und nur 3 wesentlich darüber hinausragen, von denen einer, der Ilbeshausener rote Boden, durch seine Grösse besonders auffällt.

Nach ihrer Herkunft zeigen die Böden keine typischen Unterschiede in der Adsorptionsfähigkeit. Die rotgefärbten Auslandsböden zeigen zum Teil eine mittlere Adsorptionsfähigkeit, zum Teil (Terra rossa-Untergrund) eine sehr hohe.

Die drei diluvialen Böden stufen sich nach ihrem Gehalt an Humus und Ton ab. Die Verwitterungsböden zeigen ein ganz schwankendes Bild.

Vergleicht man die Adsorptionszahlen mit den Resultaten der mechanischen Bodenanalyse, besonders mit der Menge der abschlämmbaren Teile, so lässt sich keine bestimmte Parallele aufstellen. Die stark eisenhaltigen Auslandsböden schieden von vornherein aus, da die Schlemmanalyse, wie bereits erwähnt, nicht geeignet ist, ein Bild von diesen Böden zu geben. Das zeigt am deutlichsten ein Vergleich von Oberkrume und Untergrund der Terra rossa. Doch auch bei den deutschen Böden kann man aus dem Gehalt an schlämmbaren Teilen keinen Schluss auf die Adsorptionsfähigkeit ziehen. Innerhalb der gleichartigen Gruppe der drei diluvialen Versuchsfeldböden geht zwar mit dem Steigen der Adsorptionswerte eine Zunahme des Gehalts an abschlämmbaren Teilen Hand in Hand, wenn die Parallele auch nur annähernd zutrifft. Dasselbe lässt sich von Oberkrume und Untergrund des Jurabodens sagen. Aber der Hopfgartener Boden hat fast genau so viel abschlämmbare Teile wie Hohenheim III und steht in der Adsorptionsfähigkeit viel höher, und gar

[1]) Es ist auch nicht ausgeschlossen, dass die Abweichungen durch die bei dieser Methode angewandten und von der ersten verschiedene Trocknung hervorgerufen wurden.

die rote Erde von Ilbeshausen zeigt eine ganz abnorm hohe Adsorptionsfähigkeit und gar keinen so grossen Gehalt an abschlämmbaren Teilen. Es lässt sich also aus der Schlämmanalyse auf die Adsorptionsfähigkeit kein Schluss ziehen, um so weniger, als das Resultat der Schlämmanalyse sich nicht in einer Zahl ausdrücken lässt.

Kann man so zwischen den durch die Schlämmanalyse gegebenen mechanischen Merkmalen der Bodenproben und der Adsorption keinen Zusammenhang nachweisen, so ist dies noch schwieriger bei den Resultaten der chemischen Analyse. Denn die in dem gewählten Lösungsmittel kalter konzentrierter Salzsäure löslichen und ermittelten Stoffe stammen aus den verschiedenartigsten Mineralsubstanzen. Besonders die für die flüssige Adsorption so wichtigen Doppelsilikate sind von so verschiedenartiger Zusammensetzung und Löslichkeit, dass ein Schluss auf die Menge und Beschaffenheit derselben etwa aus dem gefundenen Kieselsäuregehalt oder Tonerdegehalt kaum möglich ist. Ganz für sich bewerten muss man hierbei die Resultate des salzsauren Auszugs der Terra rossa, der Roterde und des Laterits; denn in diesen Bodenarten ist die Verwitterung ganz andere Wege gegangen und hat zur Bildung ganz anderer Substanzen geführt, die sich mit den tonigen Bestandteilen des kalten gemässigten Klimas nicht vergleichen lassen. Vergleicht man bei den Roterden den Eisengehalt mit der Adsorption, so findet man zwar bei Oberkrume und Untergrund desselben Bodens eine gewisse Parallelität, nicht aber zwischen den drei Bodenarten untereinander. Während die Adsorption der Terra rossa Oberkrume und der brasilianischen Roterde Oberkrume von derselben Grössenordnung ist, betrug der in der Salzsäure lösliche Eisengehalt der letzteren mehr als viermal so viel wie der der Terra rossa. Der absolute Gehalt an Eisen, ebenso wie der an Tonerde ist offenbar nicht so von Wichtigkeit wie die kolloidale Beschaffenheit dieser Bestandteile.

Was die einheimischen Bodenarten anlangt, so kann man sagen, dass die Bodenproben mit höherem Adsorptionskoeffizienten meist auch einen höheren Gehalt an Eisen und Tonerde aufweisen. Nach den Versuchen Ammons und Dobenecks mit einfachen Bodenkonstituenten ist dem Eisenoxydhydrat bezüglich der Adsorptionsfähigkeit eine besondere Rolle zuzuschreiben. Gruppiert man nun die Böden nach den im salzsauren Auszug ermittelten Prozenten an Eisen, so stufen sie sich annähernd so ab wie ihre Adsorptionskoeffizienten. Besonders tritt das bei den 6 Proben der deutschen primären Böden hervor. Bei den Versuchsfeldböden III. und I. Bonität muss man noch den höheren Humusgehalt berücksichtigen, dem nach den Versuchen Dobenecks gleichfalls eine starke Adsorptionsfähigkeit für Ammoniakgas zukommt. Es scheint hiernach in der Tat, dass die eisenhaltigen Bestandteile des Bodens die Adsorptionsfähigkeit für Ammoniak günstig beeinflussen (siehe die Tabelle Nr. 7).

Tabelle Nr. 7.

Vergleich des Eisengehaltes mit der Adsorption von Ammoniakgas.

Bezeichnung der Böden	Gehalt des trockenen Bodens an Prozenten F_2O_3	Ammoniakgas-Adsorption auf 100 g Boden g
Halle a. S. VII. Bonität	1,238	0,7353
Halle a. S. III. Bonität	1,821	1,0465
Halle a. S. I. Bonität	1,898	1,2570
Zechsteinboden von Witzenhausen. . .	1,883	0,9137
Juraboden von Hohenheim, Oberkrume .	2,529	1,0171
Granitboden von Nieder-Bobritzsch . .	2,875	1,0691
Juraboden von Hohenheim, Untergrund .	3,578	1,5382
Basaltboden von Hopfgarten.	5,458	2,7690
Rote Erde von Ilbeshausen	9,031	4,2641

Leider existiert noch keine für Böden hinreichend geprüfte Methode, um die Eisenoxydsilikate von Eisenoxydhydrat zu trennen, so dass man diesbezüglich auf Vermutungen angewiesen ist. Aber wir glauben annehmen zu können, dass in den deutschen Bodenproben das Eisen nicht in grösseren Mengen als Hydrat vorliegt, mit Ausnahme vielleicht des Ilbeshausener Bodens; denn ausser diesem letzteren zeigt keine Probe eine rötliche Färbung. Es dürfte sich wohl vorwiegend um Eisenoxydsilikate handeln, die bei den Verwitterungsböden wahrscheinlich sehr verschieden zusammengesetzt sein werden. Dass die spezifische Wirkung des Eisenoxyds auf die Adsorption nicht allzu hoch veranschlagt werden darf, zeigen die Roterden mit ihrem hohen Eisengehalt. Wenn man also auch in dem im kalten salzsauren Auszuge ermittelten Eisengehalt der Bodenproben wohl nicht eine Ursache für die Adsorption sehen kann, so darf man ihm doch eine symptomatische Bedeutung beimessen bei Böden, die an zersetzten Silikaten reich sind.

Zwischen dem Tonerdegehalt und der Adsorption ist ein Zusammenhang nach dem vorliegenden Material nicht auffindbar.

Der im salzsauren Auszug gelöste und abgeschiedene Kieselsäuregehalt ist bei den deutschen Böden minimal; nur der Ilbeshausener Boden nimmt auch darin eine Ausnahmestellung ein mit 0,286 % SiO_2.

Der Gehalt an Hydratwasser bietet, wie zu erwarten stand, keine Möglichkeit zu einer Parallele.

Die chemische Untersuchung der Bodenproben und ein Vergleich der chemischen Eigenschaften mit der Adsorptionsfähigkeit wurde von uns nicht weiter verfolgt, erstens weil bei der Mannigfaltigkeit der den Boden bildenden Substanzen eine einwandfreie Isolierung der einzelnen Bodenkonstituenten mit chemischen Mitteln nach dem heutigen Stande der Bodenlehre nicht durchführbar ist und zweitens deshalb, weil wir von

vornherein auf Grund der bisherigen theoretischen und praktischen Kenntnisse der Adsorption von Gasen durch feste Körper glaubten, auf einem anderen Wege weiter zu kommen.

4. Vergleich der Gasadsorption mit der Hygroskopizität der Böden.

Zur Charakterisierung der Bodenoberfläche wird jetzt ganz allgemein die Hygroskopizitätsmethode nach Mitscherlich angewendet, zum Teil unter Anwendung gewisser Modifikationen.

Wir wählten sie in der Form, wie sie Mitscherlich [1]) vorgeschlagen hat.

Die lufttrockene Feinerde, die sich in einem durch einen aufgeschliffenen Glasdeckel verschliessbaren Glasgefässe befindet, wird in einen „Dampfspannungsausgleich-Exsikkator" gebracht, in dem sich 10 prozentige H_2SO_4 befindet. Die Luft in dem Gefäss wird mit einer Wasserstrahl-Luftpumpe abgesaugt; ein im Innern des Gefässes befindliches Quecksilbermanometer dient zur Kontrolle des Druckes. Der Exsikkator wird bei Zimmertemperatur an einem vor Sonnenstrahlen geschützten Ort 2—3 Tage aufgestellt, darauf die Schwefelsäure erneuert und der Versuch noch einmal 3 Tage lang fortgesetzt. Das Glasgefäss mit dem Boden wird nun mit dem Deckel bedeckt, gewogen und zum Zwecke der Trocknung in einen halbkugeligen Exikkator aus Jenaer Glas gebracht, auf dessen Boden sich Phosphorpentoxyd befindet. Dieser mit einem Gummiring abgedichtete Exsikkator wird nun evakuiert und 4 Stunden lang in strömendem Dampf von 100 ° C. gelassen. Die Glasschale mit dem so getrockneten Boden wird dann wieder gewogen; die Differenz der beiden Wägungen gibt die Menge des hygroskopischen Wassers an, sie wird in Prozenten des trockenen Bodens ausgedrückt und als Hygroskopizität bezeichnet. Sie soll als Massstab der Gesamtoberfläche des Bodens dienen [2]) Die Resultate der Hygroskopizitätsmessungen seien im folgenden zusammengestellt, wobei nur brauchbare Mittelwerte Verwendung fanden. Tabelle Nr. 8.

(Siehe die Tabelle auf S. 60.)

Unter den Hygroskopizitätswerten der deutschen Böden fällt besonders der der roten Erde von Ilbeshausen auf. Er übertrifft den Tonboden von Hopfgarten um mehr als die Hälfte, obwohl dieser einen viel höheren Gehalt an abschlämmbaren Teilen besitzt. Wie wenig sich aus der Schlämmanalyse für die Bodenoberfläche ergibt, zeigt auch z. B. die Tatsache, dass der Hopfgartener Boden dem Untergrund von Hohenheim an abschlämmbaren Teilen gleichkommt, an Teilen grösser als ein Viertel Millimeter sogar hinter ihm zurücksteht, während er ihn in bezug auf die

[1]) Bodenkunde, Berlin, 2. Aufl., S. 66.

[2]) Bezüglich der Einzelheiten der Versuchsanstellung sei auf die Vorschrift von Mitscherlich verwiesen.

Tabelle Nr. 8.

Hygroskopizität der Böden.

Halle a. S. VII. Bonität	2,92
Halle a. S. III. Bonität	4,44
Halle a. S. I. Bonität	5,14
Granitboden von Nieder-Bobritzsch . .	3,35
Zechsteinboden von Witzenhausen . .	3,68
Juraboden von Hohenheim, Oberkrume .	4,40
Juraboden von Hohenheim, Untergrund .	6,68
Basaltboden von Hopfgarten	10,89
Rote Erde von Ilbeshausen	16,95
Terra rossa, Oberkrume	6,07
Terra rossa, Untergrund	16,25
Brasilianische Roterde, Oberkrume . .	8,34
Brasilianische Roterde, Untergrund . .	8,23
Lateritboden von Morogorro	6,97

Hygroskopizität weit übertrifft. Noch belangloser scheint die Schlämmanalyse für die Hygroskopizität bei den Roterden zu sein. Diese besitzen eine beträchtliche Hygroskopizität, was auch Blanck [1]) festgestellt hat und wohl mit Recht auf den „Gehalt an freien Sesquioxyden bezw. die Bindungsweise des Eisens“ zurückführt. Er glaubt darin auch ein Unterscheidungsmerkmal gegenüber den einheimischen roten Erden sehen zu können, die an Sesquioxyden hinter den Roterden nicht zurückständen, aber im Vergleich zu ihrem Gehalt daran eine geringe Hygroskopizität aufwiesen. Letzteres konnten wir nicht bestätigen. Allerdings wurde nur der in kalter Salzsäure lösliche Teil an Fe_2O_3 und Al_2O_3 festgestellt. Auch innerhalb der Roterden bestehen grosse Verschiedenheiten, was Eisengehalt und Hygroskopizität anlangt. Besonders fällt die hohe Zahl auf, die der Untergrund der Terra rossa aufweist, und die fast dreimal so hoch ist wie die der Oberkrume. Nach Aussehen und chemischer Analyse zeigt aber der Untergrund den Typus der Roterde ausgeprägter und die ihr zukommende Hygroskopizität entspricht fast genau der von Blanck [2]) für eine gleichfalls dem Karst entstammende Erde von S. Ganzian gefundenen. Vielleicht ist in der Oberkrume durch die intensivere Sonnenbestrahlung der kolloidale Zustand der Eisenverbindung stärker verändert. Das bisher vorliegende Material gestattet in dieser Frage nur Vermutungen. In einer späteren Untersuchung [3]) über die Beschaffenheit rotgefärbter Bodenarten kennzeichnet Blanck die Bedeutung der Hygroskopizität für die Roterden dahingehend, dass die Roterden sich von unseren Böden zwar nicht durch die absolute Grösse der

[1]) Blanck, Kenntnis der chemischen und physikalischen Beschaffenheit der Roterden. Journal f. Landwirtschaft 60, 1912, 71.

[2]) Blanck, a. a. O. S. 71.

[3]) E. Blanck und J. M. Dobrescu, Weitere Beiträge zur Beschaffenheit rotgefärbter Bodenarten. Landw. Vers.-Stat. 84, 1914, 427.

Hygroskopizität unterscheiden, sondern dadurch, dass die Hygroskopizität in den Roterden zu einem grösseren Teil durch kolloidale Substanzen hervorgerufen sei, in den Böden der Tonverwitterung dagegen mehr durch kristalline. Wenn diese Auffassung, wie es wahrscheinlich ist, zutrifft, dann wird man in den Böden vom lateritartigen Verwitterungstypus, von denen die Roterden ein Anfangsstadium bedeuten, ein Abnehmen der Hygroskopizität erwarten dürfen, je weiter der Lateritisierungsprozess vorgeschritten ist. Denn er führt schliesslich wieder zu kristallinischen Produkten, nämlich einer Umwandlung der kolloidalen Form der Sesquioxydhydrate in die kristalline.

Tabelle Nr. 9.

Vergleich der Hygroskopizität und NH_3-Gas-Adsorption.

Bezeichnung der Böden	Hygroskopizität in %	Adsorption von NH_3-Gas in %	Hygroskopizität zu NH_3-Adsorption
Halle a. S. VII. Bonität	2,92	0,7353	4,0
Zechsteinboden von Witzenhausen . .	3,68	0,9137	4,0
Juraboden von Hohenheim, Oberkrume .	4,40	1,0171	4,3
Halle a. S. III. Bonität	4,44	1,0465	4,2
Halle a. S. I. Bonität	5,14	1,2570	4,1
Juraboden von Hohenheim, Untergrund .	6,68	1,5382	4,3
Basaltboden von Hopfgarten	10,89	2,7690	3,9
Rote Erde von Ilbeshausen	16,95	4,2641	4,0
Granitboden von Nieder-Bobritzsch . .	3,35	1,0691	3,1
Terra rossa, Oberkrume	6,07	1,2922	4,7
Terra rossa, Untergrund	16,25	2,5184	6,4
Brasilianische Roterde, Oberkrume . .	8,34	1,2278	6,6
Brasilianische Roterde, Untergrund . .	8,23	1,2856	6,4
Lateritboden von Morogorro	6,97	1,4431	4,8

Vergleichen wir nun die Wasserdampfadsorption der Böden, gekennzeichnet durch die Hygroskopizitätswerte, mit der Adsorption des gasförmigen Ammoniaks, wie wir sie festgestellt hatten (siehe Tabelle Nr. 9). Es ergibt sich, dass die inländischen Böden eine recht befriedigende Parallelität aufweisen. Nur ein Boden fällt aus dieser Reihe heraus, der Granitboden von Nieder-Bobritzsch; seine Ammoniakadsorption erscheint zu gross im Verhältnis zu seiner Hygroskopizität, was man jedoch aus dem sauren Charakter dieses Bodens erklären kann.[1]) Die Parallelität bei den acht anderen deutschen Böden erstreckt sich von dem Boden mit der geringsten Adsorption bis zu dem mit der höchsten, ohne Rücksicht auf die

[1]) Die geringe Hygroskopizität des Granitbodens scheint die Rötung des Lackmus in der Tat durch den schwach sauren Charakter des Granitbodens zu erklären; bei den drei anderen Böden, die Lackmuspapier röteten, können die hohen Hygroskopizitätswerte als Stütze unserer Annahme betrachtet werden, dass adsorptive Kräfte das Verhalten gegen Lackmusfarbstoff bedingen.

chemische Verschiedenheit (z. B. im Kalkgehalt), und ist so deutlich, dass uns dies ein sehr beachtenswerter Anhaltspunkt für die Beurteilung der Ammoniakadsorption zu sein scheint.

Bei den ausländischen Roterden ist ein so durchgehend gleichmässiges Verhältnis der Hygroskopizität zur Ammoniakadsorption nicht zu konstatieren. Die Bodenproben mit der niedrigeren Hygroskopizität, die Terra rossa-Oberkrume und der Laterit, könnten noch zur Not in die Reihe gebracht werden, doch ist schon hier die Adsorption im Vergleich mit der Hygroskopizität eine zu geringe; das tritt noch deutlicher hervor bei der brasilianischen Roterde, deren Oberkrume und Untergrund sich allerdings zueinander in der Hygroskopiziät und Adsorption gleichmässig verhalten; am deutlichsten zeigt sich das Zurückbleiben der Ammoniakadsorption hinter der Hygroskopizität bei der Terra rossa im Untergrund. Also das Verhältnis von Hygroskopizität zu Ammoniak-Adsorption ist bei den Roterden ein weiteres und unregelmässiger als bei den untersuchten deutschen Böden.

Dieser Unterschied im Verhalten der einheimischen Böden und der Roterden kann nicht wundernehmen. Man muss sich vergegenwärtigen, dass die Hygroskopizität nur dann ein Maß für die Oberfläche des Bodens ist, wenn alle Bodenkonstituenten dieselbe Adhäsion für Wasser haben oder, wie Mitscherlich meint, sich alle mit einer Molekülschicht Wasser bedecken. Denn die Wasserdampfadsorption ist, wie alle Oberflächenerscheinungen, nicht von der Oberfläche allein abhängig, sondern von der Oberflächenenergie, d. h. der Oberfläche × Oberflächenspannung, wenn wir die Theorie von Freundlich adoptieren, oder, allgemeiner ausgedrückt, Oberfläche × Adhäsionskraft für den betreffenden Dampf. Nach Mitscherlich ist nun diese Adhäsionskraft für Wasser bei allen Bodenkonstituenten praktisch gleich. Dasselbe müsste man dann auch in neutralen Böden für die Adsorption des Ammoniakgases voraussetzen dürfen. Diese Voraussetzung trifft aber sicher nur innerhalb gewisser Grenzen zu. Wie die vielen Adsorptionsversuche gezeigt haben, ist die Reihenfolge der adsorbierten Gase bei den meisten Adsorbentien dieselbe, ebenso wie die Reihenfolge der Adsorbentien bei demselben Gas. Aber das gilt keineswegs quantitativ, sondern ist nur eine Regel, die manche Ausnahmen duldet. Das haben z. B. die Versuche von Dobeneck gezeigt, soweit Bodenkonstituenten in Betracht kommen. Spezifische Adhäsionskräfte können sehr wohl bei einzelnen Gemengteilen des Bodens in Frage kommen, d. h. also eine besonders grosse oder kleine Oberflächenspannung einer Substanz gegen ein bestimmtes Gas. Solche Kräfte kommen offenbar einzelnen, in den Roterden mehr oder weniger stark vertretenen Stoffen gegenüber Wasser zu. Es sei hier daran erinnert, dass nach van Bemmelen die Adsorptionsfähigkeit der Gele dann für einen Stoff besonders gross ist, wenn diese mit ihm auch eine chemische Verbindung eingehen können.

was bei Eisen und Tonerde mit Wasser ja zutrifft; die chemische Natur dieser Stoffe würde also zur Erklärung ihrer grossen Oberflächenspannung gegen Wasser berücksichtigt werden müssen. Jedenfalls deutet der hier erhaltene Unterschied auf die Richtigkeit der schon von P. Vageler [1]) vertretenen Anschauung hin, dass die Hygroskopizität nur ein guter Vergleichsmaßstab innerhalb eines gleichen „Verwitterungsgebietes" ist.

Es ist aber nicht ausgeschlossen, dass durch das der Adorption vorhergehende Trocknen diese Böden stärker verändert worden sind im Sinne einer Oberflächenverkleinerung als die einheimischen Böden, die an Eisenoxyden oder Hydroxyden ärmer sind. Jedoch der Umstand, dass es sich hier um Böden handelt, die dem warmen Klima entstammen, wo Bodentemperaturen bis zu 84° C. beobachtet worden sind,[2]) spricht dagegen. Auch war die von Blanck [3]) beobachtete Verminderung der Hygroskopizität, die durch Austrocknen bei einer Roterde bewirkt wurde, sehr gering.

5. Adsorptionsisothermen für zwei Böden.

Es sollte nun weiter geprüft werden, ob die Ammoniakadsorption des Bodens sich der allgemeinen Theorie über die Adsorption gut einfügt, was ihren Verlauf bei verschiedenem Druck des Gases betrifft. Wir stellten für zwei Böden derartige Versuche an, die mit dem Adsorptiometer so durchgeführt wurden, wie das oben beschrieben wurde.

Für den Juralehm von Hohenheim, Oberkrume, sind die Resultate in der Tabelle Nr. 10 zusammengestellt. Für den Versuchsfeldboden I. Bonität wurde in der gleichen Weise, wie es für den Hohenheimer Boden ausführlich in Tabelle Nr. 5 wiedergegeben ist, die Ammoniakadsorption bei sechs verschiedenen Drucken festgestellt (siehe Tabelle Nr. 11 auf S. 64).

NH_3-Gas-Adsorption bei verschiedenem Druck.

Tabelle Nr. 10.

Juraboden von Hohenheim, Oberkrume.

Menge des Bodens	Temperatur ° C.	Druck cm	Adsorbiertes Gas in ccm
10,6603	0	6,37	81,44
10,6603	0	25,92	123,56
10,6603	0	47,07	137,64
10,6603	0	55,83	142,62
10,6603	0	64,19	149,09
10,6603	0	75,98	152,41

[1]) P. Vageler, Die Rodewald-Mitscherlichsche Theorie der Hygroskopizität vom Standpunkte der Kolloidchemie und ihr Wert zur Beurteilung der Böden. Fühlings Landwirtschaftliche Zeitung 61, 1912, Heft 3, S. 73.

[2]) Wohltmann, Kolleg über „Allgemeine Acker- und Pflanzenbaulehre".

[3]) Blanck und Dobrescu, a. a. O.

Tabelle Nr. 11.
Versuchsfeldboden Halle a. S. I. Bonität.

Menge des Bodens	Temperatur ° C.	Druck cm	Adsorbiertes Gas in ccm
7,0703	0	5,37	64,14
7,0703	0	18,25	94,32
7,0703	0	35,41	107,05
7,0703	0	47,78	115,40
7,0703	0	59,29	118,61
7,0703	0	75,86	123,06

Es geht aus den beiden Versuchsreihen sehr deutlich hervor, wie die Adsorptionsisotherme sich gestaltet. Bei niedrigem Druck wird sehr viel Gas aufgenommen, die Adsorption steigt dann mit dem Druck weiter an, doch wird die Zunahme in dem Maße geringer, als der Druck sich steigert,

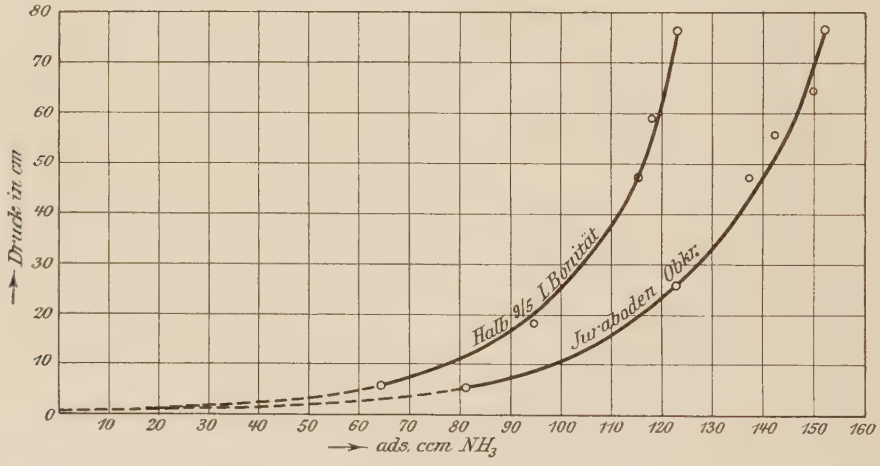

Fig. 4.

um dann bei einem Druck von 760 mm schon sehr klein zu werden. Ein Vergleich der beiden Adsorptionsisothermen mit der von Chappuis für die Kohlensäuregasadsorption an Holzkohle gefundenen (siehe Fig. 1) zeigt die weitgehende Analogie zwischen der Gasadsorption an Holzkohle und der an Boden. Die Kurven für die beiden Böden sind in Fig. 4 eingezeichnet, soweit sie sich nach den sechs Messungen konstruieren liessen, in derselben Weise wie die von Chappuis; die auf die angewandte Bodenmenge adsorbierten Kubikzentimeter Ammoniak sind auf der Abszisse aufgetragen, die Drucke in Zentimeter Quecksilber auf der Ordinate. Um zu prüfen, ob die Kurven sich der Formel von Freundlich oder der von C. G. Schmidt anpassen, wäre wohl eine grössere Anzahl von Messungen in dem Bereich der kleinsten Drucke nötig gewesen.

6. Die Adsorption des lufttrockenen Bodens.

Bei allen Versuchen kam, wie wir erwähnten, trockener Boden zur Anwendung. Es liegt nun die Frage nahe, wie der feuchte oder mindestens lufttrockene Boden sich verhält. Machen sich also noch Oberflächenkräfte geltend, wenn die gesamte Bodenoberfläche schon mit Wasser überzogen ist, oder kommt dann nur noch ein Lösen des Gases in dem Bodenwasser in Betracht? Leider liessen sich darauf zielende Versuche nicht gut durchführen. Bei der gravimetrischen Methode wurde der Boden durch den die Röhren durchstreichenden trockenen Gasstrom ausgetrocknet und verlor also an Gewicht; Versuche, das entzogene Wasser durch Röhren mit Natronkalk aufzufangen und zu wiegen, ergaben ebenfalls kein befriedigendes Resultat wegen der Ammoniakaufnahme dieses Wassers und des Natronkalkes und weil an den Glaswänden Kondensationen eintraten. Auch mit dem Adsorptiometer zeigten sich Störungen durch Kondensation von Wassertröpfchen an der Glaswand des Gefässes. Das ist wohl so zu erklären, dass durch die Ammoniakadsorption noch trotz des bereits adsorbierten Wassers Wärme frei wurde, durch die ein Teil des Wassers aus dem Boden verdampfte und sich an den kälteren Gefässwänden niederschlug. Bei einem Boden aber wurde eine solche Kondensation nicht beobachtet und der Versuch daher im Adsorptiometer durchgeführt. Die Bodenprobe war in ihrem Feuchtigkeitsgehalte dadurch etwas herabgesetzt worden, dass sie längere Zeit bei Zimmertemperatur in einem Gefäss gelegen hatte, das anhaltend evakuiert wurde. Es war das der Hohenheimer Juraboden, Oberkrume.

Der Versuch im Adsorptiometer wurde in gleicher Weise wie für den trockenen Boden durchgeführt und die Ammoniakadsorption bei 0° und 760 mm Druck bestimmt. Durch eine gleichzeitig mit einem aliquoten Teile des verwendeten Materials angestellte Trockenbestimmung (nach Mitscherlich) wurde der Gehalt des im Adsorptiometer befindlichen Bodens an hygroskopischem Wasser festgestellt.

Der Feuchtigkeitsgehalt betrug 3,711 %, so dass die 9,8538 g Boden, mit denen der Versuch durchgeführt wurde, 9,4881 g trockenen Boden und 0,3657 g hygroskopisches Wasser enthielten. Die Probe adsorbierte 319,23 ccm Ammoniak, also auf 1 g lufttrockenen Boden berechnet, 32,4 ccm Ammoniak, d. i. erheblich mehr, als der trockene Boden aufgenommen hatte, dessen Adsorption vorher zu 13,12 ccm Ammoniak bestimmt worden war.

Will man annehmen, dass durch das hygroskopisch festgehaltene Wasser die unmittelbar von der festen Materie ausgehenden Oberflächenkräfte ganz ausgeschaltet sind und es sich bei der Gasaufnahme nur um ein Lösen des Gases im Wasser handelt, wie dies Mitscherlich [1]) tut, so kommt man doch nicht damit aus, einfach die Menge des im Wasser lös-

[1]) Mitscherlich, Bodenkunde S. 225.

lichen Ammoniaks als Maximum der Absorption zu bezeichnen. Denn nach Landolt und Börnstein absorbieren 100 Gewichtsteile Wasser 48,809 Gewichtsteile Ammoniak oder 1 g Wasser 641,7 ccm des Gases (unter Normalbedingungen). Die in dem Hohenheimer Boden enthaltene Quantität Wasser, 0,3657 g, würde also 235,03 ccm Ammoniak adsorbieren müssen; es wurden aber 319,23 ccm Gas aufgenommen.

Dass man nun das hygroskopische Wasser mit gewöhnlichem nicht ohne weiteres vergleichen kann, leuchtet ein; denn das unter der Wirkung der Oberfläche des Bodens stehende Wasser befindet sich sicherlich unter ganz anderem, wahrscheinlich wesentlich höherem Druck als freies Wasser In einer so komprimierten Wasser- resp. Wasserdampfhaut walten aber auch für die Ammoniakaufnahme andere Verhältnisse vor, worauf schon bei Besprechung der Theorie von Lagergren hingewiesen wurde. Die Versuche von Dobeneck hatten schon gezeigt, dass Wasser mehr Ammoniak zu lösen imstande ist, wenn es mit feinkörnigen Substanzen gemischt ist, wobei die Feinheit und Menge der Substanz Unterschiede bedingt. Ist die Wassermenge im Verhältnis zu der festen Substanz gross, so tritt naturgemäss der Einfluss dieser Substanz hinter der lösenden Wirkung des Wassers zurück, was, wie Dobeneck meint, bei dem mehr als hygroskopisch angefeuchteten Boden der Fall ist. Bei dem hygroskopischen Wasser, also auch in unserem Versuch, scheint es sich um beide Vorgänge, die Adsorption des Gases und das Lösen im Wasser zu handeln.

Dass ein Gas ein anderes in der Adsorption teilweise verdrängen kann, ging schon aus den Versuchen von Saussure hervor, und ferner, dass das für sich stärker adsorbierbare Gas auch im Gemisch stärker aufgenommen [1]) wird. Für Ammoniak und Wasserdampf gilt das gleiche, wenigstens in hinreichender Entfernung vom Sättigungsdruck des Wasserdampfes, wie auch aus den von Stellwaag gemessenen Adsorptionswärmen für feuchtes Ammoniakgas hervorgeht. In unserem Versuch war der Sättigungsdruck des Wassers noch nicht erreicht, auch die nach Mitscherlich festgestellte „Hygroskopizität" für den Juralehm ist grösser als die im angewendeten Boden beim Versuch vorhandene Wassermenge. Wie nun beim Sättigungsdruck des Dampfes, also bei Benetzung, ein gleichzeitig vorhandenes, stark adsorbierbares Gas auf die Dampfadsorption einwirkt, ist nach den bis jetzt bekannten Versuchen noch nicht zu entscheiden. Ist das Adsorbens mehr als hygroskopisch angefeuchtet, so wird die Gasaufnahme aus einer Ammoniakatmosphäre sich höchstwahrscheinlich aus folgenden zwei Quantitäten zusammensetzen: 1. dem natürlicherweise in Wasser gelösten Gas und 2. der Menge Ammoniak, welche der feste Körper, also hier der Boden adsorbieren würde, wenn man ihn in eine konzentrierte, wässerige Ammoniaklösung hineintäte. Man könnte hier einen Übergang von der Adsorption gasförmiger Stoffe zu der gelöster beobachten.

[1]) Vgl. darüber die schon besprochenen Versuche von Saussure, Smith, Stellwaag und Homfray.

Aus unserem Versuch geht jedenfalls hervor, was auch praktisch wichtig ist, dass die Ammoniakaufnahme des Bodens auch durch Wassermengen, die noch unter der Hygroskopizitätssättigung liegen, stark erhöht wird.

7. Die Verdunstung von adsorbiertem Ammoniak.

Um über die Stärke der adsorptiven Bindung des Ammoniaks durch den Boden gegenüber anderen Gasen und der Luftfeuchtigkeit wenigstens in groben Zügen etwas aussagen zu können, wurden einzelne Bodenproben, die (getrocknet) zur Bestimmung der Adsorptionsfähigkeit gedient hatten, flach in einem Raume ausgebreitet, zu dem die atmosphärische Luft freien Zutritt hatte. Sie blieben dort über 24 Stunden liegen und wurden dann in einfacher Weise auf Ammoniak untersucht, indem der vorher mit schwacher Salzsäure übergossene Boden mit gebrannter Magnesia im Überschuss gekocht wurde und das überdestillierende Ammoniak in titrierter Schwefelsäure aufgefangen und, wie üblich, durch Zurücktitrieren bestimmt wurde. Andere Proben desselben Bodens wurden nach der Adsorption in einem Trockenschrank vier Stunden lang einer Temperatur von 105 ° C. ausgesetzt und darauf in der gleichen Weise auf Ammoniak untersucht. Endlich wurden einige Bodenproben sechs Wochen lang der Einwirkung der atmosphärischen Luft ausgesetzt und dann auf Ammoniak untersucht. Es sei noch bemerkt, dass sämtliche Bodenproben vor Beginn der Adsorptionsversuche auf Ammoniak in der von Wohltmann [1]) angegebenen Weise untersucht worden waren, und dass keine messbaren Mengen nachgewiesen werden konnten.

Tabelle Nr. 12.

Verdunstungsversuche.

Bezeichnung der Böden	NH_3-Gehalt in Gramm auf 100 g Boden		
	nach 24 stündigem Liegen an der Luft	nach 4 stündigem Erhitzen auf 100 ° C.	nach 6 Wochen
Halle a. S. VII. Bonität	0,0753	0,0501	—
Zechsteinboden von Witzenhausen . .	0,1092	0,0886	—
Halle a. S. III. Bonität	0,1431	0,0887	0,0316
Halle a. S. I. Bonität	0,1492	0,1002	0,0594
Lateritboden von Morogorro	0,1500	0,0963	0,0612
Juraboden von Hohenheim, Untergrund .	0,2142	0,1530	0,0975
Basaltboden von Hopfgarten	0,4017	0,2906	—
Terra rossa, Untergrund	0,4301	0,2916	—
Rote Erde von Ilbeshausen	0,7712	0,5689	0,4577

Wie Tabelle Nr. 12 zeigt, geht der grösste Teil des adsorbierten Ammoniaks wieder verloren, wenn der Boden aus der Ammoniakatmosphäre genommen wird. Man kann annehmen, dass die Proben nach

[1]) Wohltmann, Journal f. Landwirtschaft Bd. 44, S. 228/29.

24 stündigem Liegen in einem ammoniakfreien Raume mit lebhaftem Luftwechsel sich mit der atmosphärischen Luft ins Gleichgewicht gesetzt haben, was die Adsorption des hygroskopischen Wassers und der Luftgase anlangt. Das trotzdem im Boden zurückgebliebene Ammoniak zeigt noch recht erhebliche Werte. Die zurückgehaltenen Ammoniakmengen sind meist grösser als $^1/_{10}$ der Quantitäten, welche die Böden in einer reinen Ammoniakatmosphäre unter den geschilderten Bedingungen adsorbiert hatten, und zeigen zu diesen im grossen und ganzen eine Parallelität, die erwartet werden musste. Wie fest diese adsorptive Bindung des Gases im Boden ist, beweist besonders der Umstand, dass selbst nach vierstündigem Erhitzen auf 105° die zurückgehaltenen Ammoniakmengen sich nur um ca. $^1/_3$ verkleinert hatten. Auch nach sechswöchentlichem Lagern in freier Luft konnten noch reichliche Mengen des adsorbierten Gases im Boden festgestellt werden, wenn auch die letzteren Werte wegen des Nitrifikationsprozesses, der inzwischen wohl wieder eingesetzt hatte, da die Böden nicht vor Infektion geschützt waren, von geringerer Bedeutung sind.

Aus diesen Versuchen geht jedenfalls hervor, dass der Boden sehr erhebliche Ammoniakmengen mit grosser Zähigkeit zurückhält, auch wenn er von atmosphärischer Luft umgeben ist, die bekanntlich nur minimale Mengen Ammoniak enthält, so dass der Partialdruck, den dies Gas in der Atmosphäre ausübt, nicht dafür als Begründung herangezogen werden kann. Grössere Stickstoffverluste durch Ammoniakverdunstung scheinen danach in einigermassen adsorptionskräftigen Böden selbst im ausgetrockneten Zustande unwahrscheinlich, wenn der Ammoniakgehalt des Bodens nicht durch starke Ammoniakdüngung sehr erhöht ist; auch regt das grosse Bindevermögen des Bodens für Ammoniakgas dazu an, sich dieser Eigenschaft der Erde bei der Düngerkonservierung zur Verhütung von Ammoniakverlusten weitgehender, als es meist geschieht, zu bedienen.

Was die Aufnahme gasförmigen Ammoniaks aus der Luft betrifft, so ist sie trotz des geringen Ammoniakgehaltes der Luft, der übrigens in den Tropen etwas höher zu sein scheint, wohl möglich, wenn man bedenkt, dass die Adsorption des Ammoniaks bei niedrigen Drucken eine nahezu vollständige ist.

8. Ammoniakadsorption aus wässrigen Lösungen von NH_3 und NH_4Cl.

Auch in dieser Frage schlugen wir den Weg ein, die Böden alle nach derselben Methode auf ihre Adsorptionsfähigkeit zu prüfen, um vergleichbare Adsorptionskoeffizienten zu erhalten, mit anderen Worten, die von einer Quantität Probe aus einer bestimmten Flüssigkeitsmenge von einheitlicher Konzentration an NH_4-Ionen adsorbierten Mengen für die 14 Bodenproben festzustellen.

Als Ammonsalz wählten wir das Chlorid, NH_4Cl, was auch von den meisten Versuchsanstellern empfohlen wird, insbesondere von Knoop.[1])

[1]) Knoop, Die Bonitierung der Ackererde. Leipzig 1872.

der wohl die meisten Versuche über die Ammoniakadsorption von Böden gemacht hat und eine bestimmte Methode vorgeschlagen hat, in der Hoffnung, bei der Bonitierung des Ackerbodens aus der Bestimmung eines Adsorptionskoeffizienten Nutzen ziehen zu können. Wir folgten auch im Prinzip der Knoopschen Methode, da sie am einfachsten und genauesten ist, wenn auch zuzugeben ist, dass das von Pillitz und Zalamanoff [1]) angewandte Verfahren, wobei die Lösung durch den Boden filtriert den Bedürfnissen der Praxis mehr entgegenkommt. Es wurde so verfahren:

25 g lufttrockene Feinerde wurden in einem Glaskolben mit 50 ccm der Flüssigkeit übergossen, deren Gehalt an Ammoniumchlorid genau bekannt war. Sie wurden in einem Schranke 2 Tage stehen gelassen und während dieser Zeit mehrfach umgeschüttelt; dann wurde die überstehende Flüssigkeit möglichst rasch abgegossen, filtriert und der Ammoniakgehalt in einem gemessenen Quantum festgestellt. Die Differenz im Ammoniakgehalt der Lösung nach dem Versuche gegen die ursprüngliche Konzentration stellt die adsorbierte Menge dar. Es wurden eine Reihe von Vorversuchen gemacht und gefunden, dass die Stickstoffbestimmung mit dem Knoop-Wagnerschen Azotometer keine besseren Resultate lieferte als das Überdestillieren des Ammoniaks mit MgO und Titrieren, wie es bei der Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl Verwendung findet. Dies Verfahren, das bei den im Laboratorium vorhandenen Einrichtungen eine grössere Zahl von Bestimmungen zugleich ermöglichte, wurde also angewandt. Da bei Untersuchung kleiner Flüssigkeitsmengen die Fehler zu gross waren, wurde so verfahren, dass von den Kontrollversuchen je 25 ccm, also die Hälfte der zugegebenen Flüssigkeitsmenge zur Ammoniakbestimmung nach der Adsorption abpipettiert wurde; ein befriedigendes Übereinstimmen der Titrationsresultate deutete auf die Sicherheit sowohl der Ammoniakbestimmung als auch des ganzen Adsorptionsversuches hin. Die Lösung, welche für sämtliche Böden in dieser ersten Versuchsreihe Verwendung fand, war eine annähernd $^1/_{10}$ normale NH_4Cl-Lösung.

Wir geben im folgenden den Gehalt der NH_4Cl- wie der NH_3-Lösungen immer in mg Stickstoff an, der genaue Gehalt der NH_4Cl-Lösung betrug 141,3 mg N auf 100 ccm Lösung.

Ein Beispiel mag die Versuchsanstellung verdeutlichen: 25 g lufttrockene Feinerde des Zechsteinbodens von Witzenhausen wurden mit 50 ccm der Lösung zusammengebracht. Die Lösung enthielt vor der Adsorption 70,06 mg N in 50 ccm; nach der Adsorption wurden 50,81 mg N titriert, folglich hatten 25 g Boden 19,25 mg N adsorbiert.

Die Tabelle Nr. 13 gibt die von 25 g lufttrockenen Bodens adsorbierten Mengen in mg N an, wobei nur die Mittelwerte aufgeführt sind.

---

[1]) Über eine neue Methode der Bestimmung der Adsorptionskraft des Bodens. Bericht d. Landw. Inst. Halle, Heft 2, 1880.

Sämtliche Lösungen reagierten neutral. Vor und nach der Adsorption vorgenommene Chlortitrationen zeigten keinen nennenswerten Unterschied; es handelte sich also nur um einen Austausch der Base.

Tabelle Nr. 13.

Adsorption aus NH_4Cl-Lösung.

Bezeichnung der Böden	Von 25 g Boden adsorbierten mg N
Halle a. S. VII. Bonität	14,5
Halle a. S. III. Bonität	20,8
Halle a. S. I. Bonität	21,0
Granitboden von Nieder-Bobritzsch	13,1
Zechstein von Witzenhausen	19,3
Juraboden von Hohenheim, Oberkrume	24,2
Juraboden von Hohenheim, Untergrund	36,2
Basaltboden von Hopfgarten	39,6
Rote Erde von Ilbeshausen	48,7
Terra rossa, Oberkrume	15,0
Terra rossa, Untergrund	37,0
Brasilianische Roterde, Oberkrume	13,8
Brasilianische Roterde, Untergrund	11,1
Lateritboden von Morogorro	18,9

Wiederum tritt die hohe Adsorptionsfähigkeit des roten Ilbeshausener Bodens hervor, der auch in der gasförmigen Adsorption obenan stand, und die niedrige Ziffer für Böden, die auch wenig gasförmiges Ammoniak adsorbierten, wie der Versuchsfeldboden VII. Bon. und der Witzenhausener Boden. Trotz solcher allgemeinen Ähnlichkeiten ist eine sichere Parallele der gasförmigen Ammoniakadsorptionen und der aus NH_4Cl-Lösung nicht zu konstatieren, wie das beim Vergleich der gasförmigen Ammoniakadsorption mit der Hygroskopizität der Fall war. Die Adsorption aus NH_4Cl-Lösung unter Austausch zeigt das Interessante, dass die Roterden, die meines Wissens bisher auf ihre Adsorptionsfähigkeit nur wenig untersucht worden sind, sich nicht generell von den Böden unseres Klimas unterscheiden. So hat der Laterit eine ganz gute Adsorption und der Untergrund der Terra rossa eine sehr hohe, während die brasilianische Roterde eine kleine Adsorption aufweist. Das hier vorliegende Material ist nicht gross genug, um sichere Schlüsse ziehen zu können. Jedenfalls zeigt es aber, dass das Austauschvermögen der Ackererde nicht auf die Böden des kalten gemässigten Klimas beschränkt ist, wie manche Forscher meinen.

Die Adsorption aus Ätzammoniak wurde in der gleichen Weise vorgenommen wie die mit NH_4Cl-Lösung. Man muss bei derselben aber mit grösseren Versuchsfehlern rechnen, die durch das Verdunsten des Ammoniaks bedingt sind. Der durch mehrere blinde Versuche ermittelte

Fehler betrug auf 100 ccm $^1/_{10}$ n. Ammoniaklauge 1,5 mg N, welcher bei den folgenden Versuchen mit eingerechnet wurde. Die Versuche wurden ferner dadurch beeinträchtigt, dass das Filtrat nicht klar war wie bei der NH_4Cl-Lösung, sondern dass kolloidale Bestandteile das Filter passierten; das Filtrat war daher bei den humushaltigen Böden dunkel, bei den Roterden, besonders der Terra rossa, schmutzig rot gefärbt. Es wurden davon je 50 ccm[1]) abpipettiert und durch verdünnte Salzsäure gebunden. Die Bestimmung des Ammoniakgehaltes erfolgte dann wie bei den Versuchen mit NH_4Cl-Lösungen.

Es ergaben sich folgende Resultate:

Tabelle Nr. 14.

Adsorption aus wässeriger NH_3-Lösung.

Bezeichnung der Böden	25 g lufttrockene Feinerde adsorbierten aus 50 ccm	
	$\frac{n}{10}$ NH_3-Lösung mg N	$\frac{n}{10}$ NH_4Cl-Lösung mg N
Halle a. S. VII. Bonität	13,9	14,5
Halle a. S. III. Bonität	26,9	20,8
Halle a. S. I. Bonität	26,1	21,0
Granitboden von Nieder-Bobritzsch . .	42,6	13,1
Zechsteinboden von Witzenhausen . .	16,7	19,3
Juraboden von Hohenheim, Oberkrume .	29,1	24,2
Juraboden von Hohenheim, Untergrund .	29,8	36,2
Basaltboden von Hopfgarten	46,0	39,6
Rote Erde von Ilbeshausen	65,2	48,7
Terra rossa, Oberkrume	42,0	15,0
Terra rossa, Untergrund	56,0	37,0
Brasilianische Roterde, Oberkrume . .	26,3	13,8
Brasilianische Roterde, Untergrund . .	23,8	11,1
Lateritboden von Morogorro	32,0	18,9

Aus der Tabelle geht deutlich hervor, dass die aus Ammoniaklauge adsorbierten Mengen keineswegs denen gleich sind, die aus einer gleich starken NH_4Cl-Lösung adsorbiert wurden und zum Vergleich in der letzten Spalte noch einmal aufgeführt sind. Auch ist ihre Abweichung keine gleichmässige, sondern sie sind bei drei Böden, dem Versuchsfeldboden VII. Bonität, dem Witzenh. Zechsteinboden und dem Untergrund niedriger als die in der letzten Spalte angegebenen Zahlen. Bei den anderen Bodenproben gehen sie mehr oder weniger darüber hinaus. Besonders die Roterden zeigen eine viel höhere Adsorption aus Ammoniaklösung als aus NH_4Cl-Lösung. Desgleichen der

[1]) Bei Böden mit grosser Wasserkapazität wurden nicht 25 g Boden und 50 ccm Lösung, sondern 50 g Boden und 100 ccm Lösung verwendet, um genügend Filtrat zu bekommen.

Ilbeshausener Boden, und am auffälligsten der Granitboden, der eine sehr niedrige Adsorption aus NH_4Cl-Lösung und eine sehr hohe aus Ammoniaklösung aufweist; die erwähnte saure Reaktion mag hierbei mitwirken. Jedenfalls zeigt der Vergleich, dass die Adsorption der freien Base und die Basenadsorption aus Salzen unter Austausch keineswegs äquivalent verläuft, wie meistens angenommen wird. Es wirken dabei offenbar noch andere Faktoren mit als die austauschfähigen Substanzen, welche den Basenaustausch in Salzlösungen bedingen. Ob das für die anderen Basen, besonders K, das in der Adsorption dem Ammon bekanntlich sehr nahe steht, auch zutrifft, konnten wir im Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht weiter untersuchen. Dass es sich in der Ammoniaklauge um ein in Wasser gelöstes Gas handelt, das sicher nur zum Teil als NH_4-Ion vorliegt, ist zu berücksichtigen.

Wir haben bei den Versuchen über die Adsorption aus Flüssigkeiten die Methode verfolgt, welche allgemein angewandt wird, nämlich eine gleich grosse Menge lufttrockenen Bodens mit ein und derselben Menge Flüssigkeit zusammenzubringen. Hat man es aber mit Böden von so verschiedener Hygroskopizität zu tun, wie in unserem Falle, wo die Schwankungen über 10 % betragen, so ist durch die angegebene Versuchsanstellung ein nicht unbedeutender Fehler bedingt, der zumindest den Vergleich untereinander sehr beeinträchtigt. Denn bei den Böden, die einen hohen Feuchtigkeitsgehalt aufweisen, ist die angewandte Bodenmenge nach Abzug des hygroskopischen Wassers kleiner als bei Böden mit geringer Feuchtigkeit, während die Menge Wasser sich um den Gehalt an hygroskopischem Wasser in umgekehrter Weise gegeneinander verschiebt. Um diese Verschiedenheiten auszuschalten, ohne aber, wie wir es bei der gasförmigen Adsorption machen mussten, durch Trocknen des Bodens eine neue Fehlerquelle zu schaffen,[1]) wählten wir folgendes Verfahren: Unter Zugrundelegung des nach der Mitscherlich-Methode festgestellten Feuchtigkeitsgehaltes des lufttrockenen Bodens berechneten wir, wieviel von den einzelnen Proben angewendet werden mussten, um bei allen die gleiche Menge trockenen Bodens, und zwar 25 g zu verwenden. Damit auch die Flüssigkeitsmenge einheitlich sei, gaben wir zu der wie angegeben berechneten, genau abgewogenen und in einem Glaskolben befindlichen lufttrockenen Bodenmenge so viel destilliertes Wasser zu, dass die zugegebene Menge und das hygroskopische Wasser zusammen 10 ccm ausmachten. Darauf wurde überall

[1]) Nebenbei sei erwähnt, dass bei Versuchen mit zuvor bei 100° getrocknetem Boden das Filtrat nach der Adsorption auch aus NH_4Cl-Lösung trübe ablief und bei Ammoniaklösung stärker getrübt war, als wenn lufttrockener Boden angewendet wurde. Vielleicht ist darin ein Fingerzeig zu sehen für die Auswaschung im humiden tropischen und suptropischen Klima!

dasselbe Volumen der NH_4Cl-Lösung resp. der Ammoniaklösung zugegeben; beide waren gleichmässig eingestellt. Um die Ammoniakverluste durch Verdunstung zu verringern, wählten wir nicht eine $^1/_{10}$ n. Lösung, sondern eine $^1/_{20}$ n. Lösung, und gebrauchten dafür die doppelte Menge Lösung. Die Mengenverhältnisse bei der Adsorption waren demnach die folgenden: Einer 25 g trockenen Boden entsprechenden Bodenmenge standen 105 ccm Wasser gegenüber, in welchem sich 85,35 mg Ammoniak resp. 266,2 mg NH_4Cl gelöst befanden. Hierbei ist allerdings angenommen, dass die gelöste Substanz sich gleichmässig in dem gesamten Wasser, also auch dem hygroskopischen, verteilt. Die Versuche wurden im übrigen so angestellt, wie die oben beschriebenen, und zwar stets doppelt; die Ammoniakbestimmung erfolgte in je 50 ccm des Filtrates, das Resultat wurde auf 105 ccm umgerechnet und von dem angegebenen Anfangsgehalt subtrahiert. Diese Differenzen, welche also die Adsorption von 25 g trockenen Bodens darstellen, sind in Tabelle Nr. 15 in Spalte b für die NH_4Cl-Lösung, in Spalte a für die Ammoniak-Lösung aufgeführt.

Tabelle Nr. 15.

Bezeichnung der Böden	Adsorption einer 25 g trockenem Boden entsprechenden Bodenmenge aus	
	NH_3-Lösung a	NH_4Cl-Lösung b
Halle a. S. VII. Bonität	11,2	13,5
Halle a. S. III. Bonität	24,9	18,7
Halle a. S. I. Bonität	25,2	21,0
Granitboden von Nieder-Bobritzsch . .	39,3	12,8
Zechsteinboden von Witzenhausen . . .	13,5	17,1
Juraboden von Hohenheim, Oberkrume .	28,2	22,6
Juraboden von Hohenheim, Untergrund .	28,2	35,7
Basaltboden von Hopfgarten	44,6	36,7
Rote Erde von Ilbeshausen	63,5	44,9
Terra rossa, Oberkrume	40,0	11,5
Terra rossa, Untergrund	56,0	31,1
Brasilianische Roterde, Oberkrume . .	25,3	11,2
Brasilianische Roterde, Untergrund . .	22,3	9,9
Lateritboden von Morogorra	28,2	19,4

Im Interesse einer besseren Übersichtlichkeit wählten wir zum Vergleich dieser beiden Versuchsreihen mit den Werten der gasförmigen Ammoniakabsorption sowie auch mit der Hygroskopizität eine graphische Darstellung (Fig. 5). Die adsorbierten Mengen resp. die Werte für die Hygroskopizität sind auf der Ordinate abgetragen, die Werte für die einzelnen Böden wurden in gleichmässigem Abstand auf der Abszisse eingetragen, und zwar wurden die einheimischen Erden und die Roterden getrennt angeordnet. Der Granitboden, auf dessen abnormes Verhalten

wir hingewiesen haben, wurde nicht in der Reihe der einheimischen Böden aufgeführt.

Die Kurven zeigen zunächst das gänzliche Auseinanderfallen der Adsorption aus NH_4Cl-Lösung und der aus Ammoniak-Lösung. Auch zwischen einer dieser beiden Kurven und der Kurve, welche die gasförmige

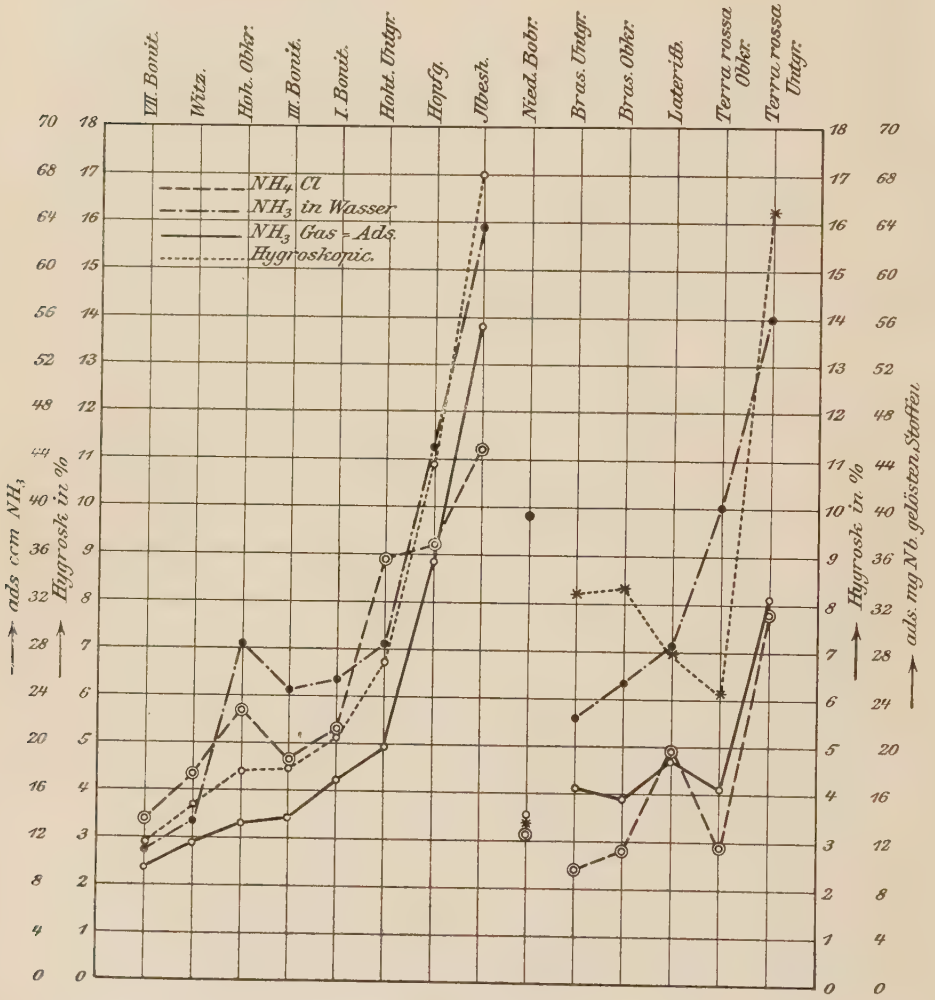

Fig. 5.

Ammoniakadsorption veranschaulicht, ist kein Parallelismus festzustellen, der uns zu irgendwelchen Schlüssen berechtigte. Die Adsorption aus NH_4Cl-Lösung hat einen ganz abweichenden Verlauf. Zwischen der gasförmigen und der flüssigen Ammoniakadsorption kann man allerdings eine gewisse Symbasie der Kurven konstatieren, wenn man nur den Versuchsfeldboden III. Bonität und I. Bonität, den Hohenheimer Untergrund, den Hopfgartener Boden und den roten Ilbeshausener Boden betrachtet. Dieser

Parallelismus erstreckt sich natürlich auch auf die Hygroskopizität, die ja bei den einheimischen Böden mit der gasförmigen Ammoniakadsorption eine gute Proportionalität aufwies.

Bei den Roterden ist ein Zusammenhang zwischen den verschiedenen Versuchsreihen nicht zu konstatieren, wenn auch die höchsten Werte alle bei einem Boden liegen und für Oberkrume und Untergrund der brasilianischen Roterde und der Terra rossa ähnliche Proportionen bestehen. Es verdient noch besonders hervorgehoben zu werden, dass die Adsorption aus Ammoniak-Lösung durchgängig bei den Roterden von einer beträchtlich höheren Grössenordnung ist als die unter Austausch erfolgende aus NH_4Cl-Lösung.

Im ganzen bestehen also zwischen der Adsorption aus Lösungen und der Hygroskopizität und gasförmigen Ammoniakadsorption nur lose Zusammenhänge, die sich nur dann einer deutlichen Parallelität nähern, wenn die Böden sich in ihrer ganzen Art und Entstehung näher stehen. Zu einem ähnlichen Resultat ist auch J. H. Aberson [1]) gelangt, der das Adsorptionsvermögen der Ackererde, das mit NH_4Cl- und $CaCl_2$-Lösungen geprüft wurde, auch auf dieselben Kräfte zurückzuführen versucht, wie das von Kohle, Seide usw. Nach ihm „besteht wohl ein Zusammenhang zwischen Bodenadsorption und Hygroskopizität (nach E. A. Mitscherlich), wenn auch keine völlige Proportionalität", was er so erklärt, dass die Hygroskopizität durch die ganze Oberfläche, die Adsorption aber nur durch einen Teil derselben (die kolloidalen Substanzen) verursacht werde. Eine noch bessere Proportionalität zwischen NH_4-Adsorption und Hygroskopizität konnte A. N. Ssokolowsky [2]) für russische Bodentypen nachweisen, bei denen allerdings gewisse Besonderheiten dahin gewirkt haben können.

Es erscheint uns sehr erklärlich, dass zwischen der Hygroskopizität und der Adsorption aus Lösungen meistens keine völlige Proportionalität herrscht, dass diese vielmehr nur als seltener Grenzfall auftreten kann. Denn wenn auch beide Erscheinungen als Oberflächenreaktionen zu deuten sind, so brauchen sie doch nicht völlig parallel zu verlaufen; erstens gilt dafür das bereits auf Seite 62 für den Vergleich der gasförmigen Ammoniakadsorption mit der Hygroskopizität Gesagte, dann aber hängt die Adsorption aus Lösungen doch sehr wesentlich von den bereits adsorbierten Basen ab. Dabei braucht die bereits adsorbierte Base keineswegs dieselbe zu sein, wie die neu zu adsorbierende, denn eine jede bereits adsorbierte Base beeinträchtigt die Adsorption einer anderen, und zwar in um so

[1]) J. H. Aberson, Das Adsorptionsvermögen der Ackererde. Kolloid. Zeitschrift 10, 1912, 13.

[2]) A. N. Ssokolowsky (Russ. Journ. f. experim. Landw. 1914, Nr. 2) ref. im Zentralblatt f. Agr.-Chemie 1915, 1. Heft, S. 10. Die Abhandlung von Ssokolowsky, die mir im Original nicht zugänglich ist, kam leider erst lange nach Beendigung meiner Versuche zu meiner Kenntnis, ebenso wie die Abersons.

höherem Grade, je stärker sie an sich adsorbierbar ist, z. B. Kali und Ammoniak gegenseitig, die nach Kellner [1]) gleiche Adsorbierbarkeit besitzen. Dieser Umstand tritt besonders bei der Basenadsorption aus einer Salzlösung unter Austausch hervor, wo ja die Adsorption ganz abhängig von der Menge der bereits adsorbierten Basen ist. Aber auch bei der Adsorption der freien Base ohne Austausch hängt die adsorbierte Menge natürlich von dem Sättigungsgrade des Bodens an Basen ab. Es findet übrigens auch in diesem Falle ein Loslösen adsorbierter Basen statt, auf Verdrängung beruhend, was aber mit der äquivalenten Substitution im Falle der Basenadsorption aus Salzlösungen nicht zu verwechseln ist.[2])

So ist der Mangel an Proportionalität zwischen der Hygroskopizität und der Adsorption aus Lösungen noch kein Beweis für die chemische Grundlage der letzteren. Inwieweit eine solche beim Boden für die Basenadsorption aus Lösungen wahrscheinlich ist, werden wir noch erörtern.

9. Versuche mit Permutit.

Die Schwierigkeit der Deutung der Bodenprozesse beruht auf der Kompliziertheit und Undefiniertheit des Materials. Wir sehen daher in der ganzen Bodenlehre das Bestreben, mit einfacheren Substanzen zu arbeiten, die teils aus dem Boden isoliert, teils bestimmten Konstituenten des Bodens nachgebildet sind.

Im Mittelpunkt der Studien über den Basenaustausch steht zurzeit der Ganssche Permutit.

Es erschien daher wünschenswert, die mit dem Boden angestellten Versuche auch an diesem einfacheren Stoffe zu wiederholen.

Als Permutit benutzten wir den fabrikmässig von J. D. Riedel, Berlin hergestellten und von der Permutit-Aktien-Gesellschaft Berlin in Handel gebrachten sogenannten Natrium-Permutit, den letztere Firma uns freundlichst zur Verfügung stellte. Das weisse, amorphe, grobkörnige Material ist von Wiegner [1]) ausführlich beschrieben und seine Gelnatur charakterisiert worden. Der Permutit wurde in einer gut verschlossenen Flasche aufbewahrt, damit er seinen Wassergehalt nicht fortgesetzt ändere. Derselbe betrug, durch Glühen bis zur Konstanz festgestellt, 19,48 %.

Der Trocknungsversuch im luftverdünnten Raum bei 100° über P_2O_5 ergab einen Verlust von 12,93 % Wasser, das wir in Analogie zum Boden als hygroskopisches Wasser bezeichnen wollen.

Die Adsorptionsfähigkeit des Permutits für gasförmiges Ammoniak wurde mit Hilfe des Adsorptiometers in derselben Weise festgestellt, wie wir es vorher für die Bodenproben ausführlich beschrieben haben. Wir

[1]) O. Kellner, Untersuchungen über Bodenadsorption. Landw. Vers.-Stat. Bd. 33, S. 359.

[2]) Vgl. dazu van Bemmelen, Die Absorption, S. 100.

[3]) Wiegner, Zum Basenaustausch in der Ackererde. Journ. f. Landw. Jahrg. 60, 1912, S. 130 ff.

benutzten dabei einmal eine Probe des Permutits, die vorher nach der Mitscherlich-Methode getrocknet war, und einmal lufttrockenen Permutit.

6.5933 g getrockneter Permutit adsorbierten bei 0° und 760 mm Quecksilberdruck 556,65 ccm Ammoniakgas (auf die Normalbedingungen reduziert). Demnach betrug die Adsorption für 1 g trockenen Permutit 84,43 ccm Ammoniak.

8.9790 g lufttrocken in das Adsorptiometer gebrachter Permutit adsorbierte unter den gleichen Bedingungen 678,41 ccm Ammoniakgas, so dass auf 1 g lufttrockenen Permutit 75,56 ccm des adsorbierten Gases kommen würden. Irgend ein feuchter Beschlag an den Gefässwänden wurde nicht festgestellt.

Die verwendeten 8,9790 g lufttrockener Permutit enthielten unter Berücksichtigung des oben erwähnten Trocknungsversuches 1,1212 g hygroskopisches Wasser, sie entsprechen also 7,8178 g getrocknetem Permutit. Diese Menge getrockneter Permutit hätte nun 660,04 ccm Ammoniakgas adsorbiert, d. h. nur um 18,37 ccm weniger als die angewandte Quantität lufttrockener Permutit. Man kann also sagen, dass das hygroskopische Wasser keine wesentlichen Mengen Ammoniakgas adsorbierte oder dass die Adsorptionsfähigkeit des Permutits durch Trocknen sich nicht verminderte. Darin zeigt sich ein sehr bedeutender Unterschied von den bei Boden gemachten Beobachtungen.

Um, wie bei den Bodenproben, die Adsorptionsfähigkeit in Parallele zur Hygroskopizität zu setzen, wurde für den Permutit nach dem Verfahren von Mitscherlich die Hygroskopizität bestimmt. Sie wurde zu 19,234 ermittelt. Ist dieser Wert auch wesentlich höher als selbst die grössten Werte für Boden, so ist er doch nicht so hoch, wie er sein müsste, wenn die Gasadsorption in demselben Verhältnis dazu stehen sollte, wie dies bei den einheimischen Böden der Fall ist. Wir glauben auch, dass man den nach der Mitscherlich-Methode erhaltenen Hygroskopizitätswert nicht einfach als eine der Hygroskopizität des Bodens analoge Grösse auffassen oder gar daraus die innere Oberfläche des Permutits berechnen darf. Denn das Verfahren ist für Permutit nicht erprobt worden, und es lässt sich keineswegs mit Sicherheit behaupten, dass das bei der beschriebenen Trocknung entzogene Wasser durch Oberflächenadsorption gebundenes und das zurückbleibende chemisch gebundenes Wasser darstellt. Auch spricht das oben behandelte Verhalten des lufttrockenen und des getrockneten Permutits gegenüber gasförmigem Ammoniak dafür, dass die Rolle des hygroskopischen Wassers im Boden und im Permutit eine verschiedene ist.

Dass bei der Adsorption des gasförmigen Ammoniaks durch den Permutit chemische Einflüsse mitgespielt haben, ist freilich möglich, wenn es auch nicht wahrscheinlich ist, dass diese von Bedeutung hierfür sind. Zwischen dem Permutit und dem Gas stellte sich bei jedem Druck ein Gleichgewichtszustand her, ganz ebenso wie es für Boden beobachtet

wurde und von der Holzkohle bekannt ist. Es dürfte sich um einen Adsorptionsvorgang handeln, der durch die bedeutende Oberfläche des kolloidalen Stoffes hervorgerufen wird.

Wir stellten dann die Adsorptionsfähigkeit des Permutits gegenüber einer wässerigen Lösung von Ammoniak und einer solchen von Ammoniumchlorid fest.

5 g Permutit adsorbierten aus 50 ccm einer $\frac{n}{10}$ NH_4Cl-Lösung 52,5 mg N.

5 g Permutit adsorbierten aus 50 ccm einer $\frac{n}{10}$ NH_3-Lösung 15,9 mg N.

Wir sehen also beim Permutit dasselbe, was wir schon bei den Böden konstatiert hatten. Der Austausch der Basen und die Adsorption der freien Base erfolgen nicht äquivalent. Es ist also nicht möglich, gegen die Theorie von Gans, der den Austausch als chemisch auffasst, diesen Einwand zu erheben.

Die Theorie von Gans lässt sich, wie ausgeführt wurde (Seite 33), weiter dadurch prüfen, dass man die Flüssigkeitsmenge variiert. Gans hat selbst mit Permutit den Versuch angestellt und gefunden, dass ein Unterschied in dem Basenaustausch dadurch nicht hervorgerufen wird. Wir haben diesen Versuch wiederholt und konnten das Resultat bestätigen.

Wir haben ferner den gleichen Versuch mit Ätzammoniaklösung angestellt und fanden, dass durch die gleiche Permutitmenge weniger Ammoniak absorbiert wurde, wenn die Wassermenge, in der das Ammoniak gelöst war, grösser gewählt war (Tabelle Nr. 16 u. 17).

Tabelle Nr. 16.

Austausch des Permutits aus NH_4Cl-Lösung,
enthaltend 70,0 mg NH_4Cl

bei einer Wassermenge von ccm	Adsorption von 5 g Permutit in mg N
50	52,5
100	52,0
200	52,0

Tabelle Nr. 17.

Austausch des Permutits aus NH_3-Lösung,
enthaltend 72,5 mg NH_3

bei einer Wassermenge von ccm	Adsorption von 5 g Permutit in mg N	Adsorption von 25 g Permutit in mg N
50	16,0	58,6
100	12,5	49,6
200	10,2	45,4

Die Versuche wurden angestellt, indem die angegebene Permutitmenge und 50 ccm der Lösung in einen Kolben gebracht wurde, wozu für die in Zeile 2 angeführten Versuche noch 50 ccm destilliertes Wasser, für die in Zeile 3 angeführten 150 ccm destilliertes Wasser gegossen wurden.

Die Tabelle zeigt, dass bei den mit Ammoniaklauge angestellten Versuchen die Wassermenge von sehr grosser Bedeutung ist, während das bei dem Austausch von NH_4Cl-Lösung nicht der Fall ist. Die ab-

sorbierten Mengen Ammoniak nehmen ab, wenn die Menge des Lösungsmittels zunimmt, und zwar ist die Abnahme von 50 zu 100 ccm eine grössere als die von 100 zu 200 ccm.

Auch dieses Ergebnis ist ein Hinweis darauf, dass es sich bei den beiden Vorgängen um ganz verschiedene Prozesse handelt. Während es einerseits die Auffassung des Basenaustausches als eines chemisch zu erklärenden Vorganges erleichtert, zeigt es umgekehrt, dass die Adsorption der freien Base durch den Permutit wohl mit grösserem Recht als ein Adsorptionsvorgang anzusprechen ist, der durch Oberflächenerscheinungen bedingt ist.

Die Adsorption aus wässeriger Lösung erfolgt, wie wohl als sicher gelten kann, durch die Kapillarkräfte ebenso wie die Adsorption gasförmigen Ammoniaks. Bei beiden ist also die Oberfläche das Agens. Die Möglichkeit, hier Beziehungen aufzudecken, scheint also gegeben. Gleichwohl sind diese wahrscheinlich nicht so einfacher Natur, dass man sie aus den vorliegenden Versuchen beurteilen könnte. Es ist nicht bekannt, inwieweit bei der flüssigen Ammoniakadsorption das Ammoniak als Ammoniak wirkt oder als NH_4-Ion, inwieweit andere bereits adsorbierte Basen oder noch unbekannte chemische Vorgänge den Prozess komplizieren. Eingehendere Untersuchungen, besonders vergleichende Versuche mit der wässrigen Lösung anderer Basen sowie mit Lösungen verschiedener Konstruktion müssen noch angestellt werden. Dass das Verhältnis zwischen der Ammoniakadsorption des Permutits aus wässeriger Lösung und der gasförmigen Adsorption beim Permutit etwa mit demselben Verhältnis beim Boden verglichen werden kann, ist schon deshalb unmöglich, weil dieses Verhältnis bei den verschiedenen Böden kein einheitliches ist.

Die natürliche Deutung für die Permutitversuche scheint uns die zu sein, dass der Basenaustausch des nach Gans hergestellten Permutits in NH_4Cl-Lösung ein ihm eigentümlicher chemischer Vorgang ist. Ausserdem macht sich aber die kolloidale Natur des Permutits dadurch geltend, dass auch Oberflächenadsorptionen vor sich gehen können. Das zeigt sich im Verhalten gegen Gase und gegen Wasserdampf, sowie in der Adsorption der freien Base ohne Austausch. Auch beide Erscheinungen können gleichzeitig vor sich gehen und eine die andere verschleiern; wir brauchen uns dazu nur zu denken, dass ein durch Adsorption einer freien Base adsorptiv mit dieser beladener Permutit in eine Neutralsalzlösung gebracht wird. Es werden sich dann die nach Gans an Al_2O_3 gebundenen Permutitbasen und gleichzeitig die adsorptiv gebundenen Basen austauschen.

10. Versuche mit Holzkohle.

Wir haben bereits die für Boden erhaltenen Adsorptionsisothermen mit den Kurven, die die Adsorption von Gasen durch Holzkohle bei ver-

schiedenem Druck darstellen, verglichen. Es lag nahe, den Vergleich mit Holzkohle auch auf die Adsorption der Lösungen und die Wasserdampfadsorption auszudehnen. Ist doch Holzkohle der Stoff, welcher bei allen Adsorptionsversuchen am meisten benutzt wird, da chemische Nebenprozesse dabei das Bild am wenigsten verschleiern.

Wir wählten eine käufliche pulverisierte Lindenholzkohle.

Die Adsorptionsfähigkeit für gasförmiges Ammoniak wurde mit dem Adsorptiometer in der gleichen Weise wie für Boden festgestellt, nachdem die Holzkohle vorher über P_2O_5 bei 100° getrocknet war. 3,5318 g trockene Holzkohle adsorbierten bei 0° und 760 mm Druck 272,57 ccm Ammoniakgas oder 1 g trockene Holzkohle 77,18 ccm Ammoniak. Dieser Wert überragt zwar die bei den Bodenproben gefundenen erheblich, steht aber hinter dem Adsorptionskoeffizienten des Permutits zurück.

Die Mitscherlichsche Hygroskopizitätsbestimmung wurde auch mit Holzkohle ausgeführt. Sie ergab einen Wert von 9,63. Dieser ist, verglichen mit den Werten der Bodenproben, wie z. B. dem Ilbeshausener Boden, der an Ammoniakadsorptionsfähigkeit hinter der Holzkohle zurücksteht, niedrig. Doch sind keine Schlüsse daraus zulässig, da die Methode für Holzkohle sonst nicht ausprobiert ist und Störungen wegen mangelhafter Benetzbarkeit derselben wahrscheinlich sind.

Versuche über die flüssige Adsorption ergaben für NH_4Cl-Lösung eine Verminderung des NH_4-Gehaltes, ohne dass die Lösung nach der Adsorption sauer reagierte oder dass der Chlorgehalt in messbarer Weise verändert war, was durch Titrieren festgestellt wurde. Es muss also auch ein Austausch vor sich gegangen sein, der wohl durch adsorbierte Basen verursacht ist. Denn eine Reinigung der Holzkohle war nicht vorgenommen worden. Die Adsorption von 20 g Holzkohle, die mit 200 ccm $\frac{n}{10}$ NH_4Cl-Lösung zusammengebracht wurden, betrug 20,1 mg N, was 6,77 % der Anfangskonzentration darstellt.

Um über den Einfluss der Flüssigkeitsmenge etwas zu erfahren, wurde der gleiche Versuch wie beim Permutit angestellt (siehe Tabelle Nr. 18).

Tabelle Nr. 18.

10 g Holzkohle adsorbierten aus einer $NHCl_4$-Lösung, die 69,4 mg N enthielt	
bei einer Flüssigkeitsmenge von ccm	mg N
50	12,8
100	9,8
200	7,7

Es fand also eine Abnahme bei Vermehrung der Flüssigkeitsmenge statt.

Aus einer äquimolekularen Ammoniaklösung wurden grössere Mengen Ammoniak adsorbiert, als aus der Salzlösung, und zwar ca. doppelt so grosse. Auch war die Abnahme der adsorbierten Menge mit dem Anwachsen der Flüssigkeitsmenge eine bedeutendere (siehe Tabelle Nr. 19).

Tabelle Nr. 19.

Adsorption durch Holzkohle aus NH_3-Lösung.

5 g Holzkohle adsorbierten von 72,5 mg N		10 g Holzkohle adsorbierten von 72,5 mg N	
bei einer Wassermenge von ccm	mg N	bei einer Wassermenge von ccm	mg N
50	15,1	50	28,0
100	10,0	100	21,1
200	6,4	200	17,7

11. Einfluss der Menge des Lösungsmittels auf die Basenadsorption des Bodens.

Es wurden je 25 g lufttrockener Feinerde in 4 Kolben gefüllt und mit je 50 ccm $^1/_{10}$ n. Lösung übergossen; zu 2 von diesen 4 Lösungen wurden dann noch je 150 ccm Wasser zugegeben und der Adsorption dann, wie bei den früheren Bestimmungen, 48 Stunden Zeit gelassen. Die Stickstoffbestimmung erfolgte dann stets in der halben Flüssigkeitsmenge. Eigentlich war beabsichtigt, die Flüssigkeitsmenge nicht nur zu vervierfachen, sondern auch zu verdoppeln. Aber die Versuchsfehler waren trotz aller Vorsichtsmassregeln nicht unbedeutend. Die Schwankungen zwischen den Kontrollbestimmungen betrugen 1—1,5 mg N in der titrierten Menge, und können sich also für den ganzen Versuch noch verdoppeln. Unter diesen Umständen lagen die Unterschiede, die aber, wie betont werden muss, alle gleichsinnig waren, zu nahe der Fehlergrenze, wenn man die Menge des Lösungsmittels nur um die Hälfte variiert.

Zum Beispiel betrug die Adsorption aus Salmiaklösung bei dem Versuchsfeldboden I. Bonität für 50 ccm Wassermenge 21.02 mg N, für 100 ccm 19,03 mg N, für 200 ccm 15,85 mg N; oder bei dem Juralehm Untergrund für 50 ccm 36,16 mg N, für 100 ccm 33.7 mg N, für 200 ccm 29,2 mg N.

Für sämtliche Böden sind die Resultate in Tabelle Nr. 20 für Salmiaklösung und in Tabelle Nr. 21 für Ammoniaklösung aufgeführt. Spalte 1 und 2 gibt die adsorbierten Mengen in mg N (in Mittelwerten) bei Verwendung von 50 und 200 ccm Wassermengen wieder, Spalte 3 die Unterschiede zwischen beiden Bestimmungen.

Tabelle Nr. 20.

Versuche über den Einfluss der Menge des Lösungsmittels bei NH_4Cl-Lösung.

Bezeichnung der Böden	25 g lufttrockener Boden adsorbierten von 69,9 mg N		Differenz zwischen beiden Adsorptionen
	bei einer Wassermenge von 50 ccm mg N	bei einer Wassermenge von 200 ccm mg N	
Halle a. S. VII. Bonität	14,5	9,7	4,8
Halle a. S. III. Bonität	20,8	17,6	3,2
Halle a. S. I. Bonität	21,0	15,8	5,2
Granitboden von Nieder-Bobritzsch . .	13,1	9,4	3,7
Zechsteinboden von Witzenhausen . . .	19,3	13,7	5,6
Juraboden von Hohenheim, Oberkrume .	24,2	19,5	4,7
Juraboden von Hohenheim, Untergrund .	36,2	29,2	7,0
Basaltboden von Hopfgarten	39,6	29,6	10,0
Rote Erde von Ilbeshausen	48,7	36,9	11,8
Terra rossa, Oberkrume	15,0	10,8	4,2
Terra rossa, Untergrund	37,0	27,6	9,4
Brasilianische Roterde, Oberkrume . .	13,8	8,7	5,1
Brasilianische Roterde, Untergrund . .	11,2	8,1	3,1
Lateritboden von Morogorro	18,9	16,3	2,6

Tabelle Nr. 21.

Versuche über den Einfluss der Menge des Lösungsmittels bei NH_3-Lösung.

Bezeichnung der Böden	25 g lufttrockener Boden adsorbierten von 69,9 mg N		Differenz zwischen beiden Adsorptionen
	bei einer Wassermenge von 50 ccm mg N	bei einer Wassermenge von 200 ccm mg N	
Halle a. S. VII. Bonität	13,9	8,3	5,6
Halle a. S. III. Bonität	26,9	19,6	7,3
Halle a. S. I. Bonität	26,0	20,4	5,6
Granitboden von Nieder-Bobritzsch . .	42,6	33,5	9,1
Zechsteinboden von Witzenhausen . . .	16,7	12,5	4,2
Juraboden von Hohenheim, Oberkrume .	29,1	21,2	7,9
Juraboden von Hohenheim, Untergrund .	29,8	22,2	7,6
Basaltboden von Hopfgarten	46,0	41,0	5,0
Rote Erde von Ilbeshausen	65,2	54,6	10,6
Terra rossa, Oberkrume	42,0	34,8	7,2
Terra rossa, Untergrund	56,0	52,0	4,0
Brasilianische Roterde, Oberkrume . .	26,3	19,8	6,5
Brasilianische Roterde, Untergrund . .	23,8	17,6	6,2
Lateritboden von Morogorra	32,0	22,2	9,8

Aus den Resultaten geht hervor, dass man einen prinzipiellen Unterschied zwischen der Ammoniakadsorption aus Ammoniak- und aus Salmiaklösung jedenfalls nicht konstatieren kann, wie das beim Permutit

möglich war. Bei allen Böden wird durch die Erhöhung der Menge des Lösungsmittels bei gleicher Boden- und Ammoniak- resp. Salmiakmenge die Adsorption erniedrigt. Der Einfluss der Flüssigkeitsmenge ist bei den einzelnen Böden ein verschiedener und im ganzen da grösser, wo die Adsorption überhaupt grösser ist.

Wie es scheint, ist die Erniedrigung der Adsorption bei der Ammoniaklösung ein wenig grösser als bei der Salmiaklösung; doch sind bei der Ammoniaklösung die Versuchsfehler grösser.

Würde die Ganssche Behauptung zutreffen, dass in den Kulturböden des gemässigten Klimas der Basenaustausch hauptsächlich durch „zeolithartige" Gebilde vom Typus des Permutit bewirkt werde, und dass dieser Umsatz ein chemischer sei, so müsste wie beim Permutit der Einfluss der Menge des Lösungsmittels nicht in Betracht kommen. Bei den von uns untersuchten Böden konstatierten wir aber das Gegenteil. Kann man, wie wir meinen, in der grösseren oder geringeren Depression des Basenaustausches durch die Menge des Lösungsmittels ein Kennzeichen für die Wirksamkeit der „zeolithartigen" Gebilde (nach Gans) sehen, so muss man aus unseren Versuchen schliessen, dass sie in nicht erheblicher Menge im Boden vorkommen. Sonst hätten sich grössere Unterschiede in der Adsorption unter Austausch und der ohne Austausch, sowie in den Böden des gemässigten Klimas und den Roterden gezeigt.

Man wird vielmehr schliessen, dass der Basenaustausch wie die Adsorption der freien Base im Boden in der Hauptsache durch adsorptionsfähige Gele hervorgebracht wird, wobei sich im Falle der Salzlösung adsorbierte Basen gegen die stärker adsorbierbare Ammonbase äquivalentweise austauschen. Diese Adsorption durch Gelgemenge folgt den Regeln, die auch sonst für kapillare Adsorption gelten. Von diesem Standpunkt aus muss natürlich die Erhöhung der Flüssigkeitsmenge die Adsorption vermindern.

Das Vorhandensein der von Gans angenommenen „zeolithartigen" Gebilde im Boden mit chemischem Basenumsatz soll nun nicht völlig in Abrede gestellt werden; dazu reicht weder das eine von uns herangezogene Kriterium der Wassermenge aus, noch die Anzahl und Genauigkeit der Versuche. Aber die von uns erhaltenen Resultate, an deren qualitativer Richtigkeit sicherlich nicht zu zweifeln ist, sprechen sehr dafür, dass die Annahme von Stremme [1]) zutrifft, wonach in den Böden des gemässigten Klimas in der Hauptsache die Allophantone die Träger der Adsorptionserscheinungen sind. Diese Allophantone setzt Stremme an die Stelle der sogenannten „Bodenzeolithe", während Gans sagt, dass sie

[1]) H. Stremme, Über Feldspatresttone und Allophantone. Monatsbericht d. deutsch. geol. Ges. 1910, Nr. 2, S. 122.

nur unter gewissen Umständen aus den für gewöhnlich in den Kulturböden vorhandenen Zeolithen hervorgehen können.

Man hat demnach in den „künstlichen, amorphen Zeolithen" (nach Gans) offenbar einen typischen Fall vor sich, wo eine Adsorptionsverbindung in eine chemische Verbindung unter ganz bestimmten Umständen übergehen kann. Diese hat dann die von Gans angegebene Zusammensetzung von 3 Mol. SiO_2, 1 Mol. Al_2O_3, 1 Mol. Base. Die Verhältnisse für die Bildung von permutitartigen Verbindungen sind nun, wie es scheint, auch in den Böden des gemässigten Klimas nur selten vorhanden; oder die leichte Zersetzbarkeit dieser Verbindung bewirkt, dass wir es für gewöhnlich im Boden nur mit „adsorptionsfähigen Gelgemengen", um den von Blanck[1]) vorgeschlagenen Ausdruck zu benutzen, zu tun haben.

In den Böden vom Roterdetypus sind es die Tonerde- und Eisenoxydhydrogele, welche die Adsorption bewirken.

C. Wünschenswerte Arbeiten.

Es erscheint uns sehr wünschenswert, dass die hier angeschnittene Frage noch weiter untersucht wird, wobei man die Flüssigkeitsmenge in möglichst weiten Grenzen variieren müsste. Diese Abhängigkeit müsste sich auch nach der Adsorptionsisotherme $\frac{x}{m} = \alpha c^{\frac{1}{n}}$ prüfen lassen, wenn es gelänge, mit grösserer Genauigkeit zu arbeiten. Die Fehlerquellen sind allerdings bei dieser Versuchsanstellung besonders gross. Doch entspricht eine Versuchsanordnung, bei der die Menge des adsorbierten Bodens und des adsorbierbaren Salzes konstant bleiben und die Flüssigkeitsmenge verändert wird, den natürlichen Verhältnissen, wie sie die Aufeinanderfolge von Trockenheit und Regen schafft. Allerdings müsste dazu die Ausdehnung des Versuchsbereiches besonders nach der unteren Grenze der Menge des Lösungsmittels geschehen. In diesem Bereich würde sich wohl auch der Typus der Adsorptionskurve deutlich ergeben.

Ferner wäre es erwünscht, die Frage weiter zu prüfen, inwieweit aus einer äquimolekularen Lösung einer Base und eines ihrer Salze die Adsorption der freien Base und der Basenaustausch voneinander abweichen. Dazu wäre es aber vorteilhaft, sich nicht der Ammonbase zu bedienen, die in ihrer wässerigen Lösung nicht einheitlich genug ist, sondern einer anderen, am vorteilhaftesten wohl des Kalis.

Sodann scheint es uns von besonderer Wichtigkeit, den von G. C. Schmidt bei der Adsorption an Holzkohle gefundenen Sättigungswert auch für die Adsorption der Ackererde zu untersuchen. Bestehen wohldefinierte Sättigungswerte, so wären diese für einen Vergleich der

[1]) E. Blanck, Die Beschaffenheit der sog. Bodenzeolithe. Fühlings Landw. Ztg. 62, 1913, H. 16, S. 560.

Böden untereinander ausserordentlich geeignet. Es ist nicht unmöglich, dass dann Beziehungen zwischen den verschiedenen Oberflächenerscheinungen mit viel grösserer Deutlichkeit hervortreten, als dies der Fall ist, wenn man eine bestimmte einheitliche Konzentration des gelösten adsorbierbaren Stoffes als Vergleichsmaßstab anwendet. Denn der so durch die Isothermenschar gelegte Querschnitt hat immer etwas Willkürliches an sich. Bei der Adsorption der Gase ist ein Sättigungspunkt unseres Wissens noch nicht experimentell festgelegt worden.

D. Zusammenfassung.

Im folgenden seien die Resultate der vorstehenden Untersuchungen noch einmal kurz zusammengestellt:

1. Die Adsorptionsfähigkeit der Böden für Ammoniakgas wurde nach zwei Methoden festgestellt. Die so erhaltenen Adsorptionswerte wiesen keine zu weiteren Schlüssen berechtigende Parallelität zu den Eigenschaften der Böden auf, welche durch die mechanische und chemische Bodenanalyse erhalten wurden.

2. Die Adsorptionswerte verliefen bei den einheimischen Böden parallel zu ihren Hygroskopizitätswerten (nach Mitscherlich).

3. Die Roterden wiesen ein weiteres und unregelmässigeres Verhältnis von Hygroskopizität zu gasförmiger Ammoniakadsorption auf als die einheimischen Böden. Dies dürfte daran liegen, dass die Hygroskopizität der Roterden mit der der einheimischen Böden nicht ohne weiteres vergleichbar ist.

4. Die für die Adsorption des Ammoniakgases durch Boden erhaltenen Isothermen gleichen den für die Adsorption des Gases an Holzkohle gefundenen.

5. Der weitaus grösste Teil der Gasadsorption ging in wenigen Minuten vor sich, doch wurde ein stationärer Zustand erst nach einigen Stunden erreicht.

6. Die Adsorption des mit hygroskopischem Wasser benetzten Bodens war grösser als die des getrockneten. Doch war sie nicht so gross wie die des trockenen Bodens und des Wassers zusammen.

7. Von dem adsorbierten Ammoniakgas wurde ein Teil mit grosser Zähigkeit zurückgehalten, selbst wenn der Boden wochenlang der freien Luft ausgesetzt war.

8. Eine Parallelität zwischen der Adsorption des Ammoniaks aus Ammoniaklösung oder Salmiaklösung und der des Ammoniakgases oder der Hygroskopizität konnte nicht konstatiert werden; doch bestehen gewisse Beziehungen.

9. Zwischen der Ammoniakaufnahme des Bodens aus einer Salmiaklösung und einer äquimolekularen Ammoniaklösung besteht keine Äquivalenz.

10. Desgleichen besteht diese Äquivalenz nicht für Permutit. Derselbe besitzt ein hohes Adsorptionsvermögen für Ammoniakgas, was durch Trocknen des Permutits (über P_2O_5 bei 100°) nicht wesentlich verringert wird.

11. Lindenholzkohle hat ein hohes Adsorptionsvermögen für Ammoniakgas und für die freie in Wasser gelöste Base, ein geringes für Ammoniak aus Salmiaklösung unter Austausch.

12. Der Einfluss der Flüssigkeitsmenge machte sich dahingehend geltend, dass bei dem Austauschvermögen des Permutits kein Unterschied durch Vermehrung der Menge des Lösungsmittels hervorgerufen wurde; bei sämtlichen Böden wurde aber für die Adsorption der freien Base und den Austausch aus Salzlösung gefunden, dass durch Vermehrung des Lösungsmittels ein Sinken der Adsorption hervorgerufen wird. Das gleiche gilt für die Adsorption des Ammoniak aus Lösungen durch Holzkohle und die Adsorption der freien in Wasser gelösten Base durch Permutit.

13. Bei der Vieldeutigkeit der Adsorptionsprozesse im allgemeinen, die in unserem Falle durch Verwendung eines so kompliziert zusammengesetzten Adsorbens, wie es der Boden darstellt, noch vermehrt wird, kann man sich einer bestimmten Hypothese zur Erklärung der Erscheinungen vorläufig immer nur unter Vorbehalt anschliessen.

Die hier in Betracht kommenden Adsorptionserscheinungen gaben keinen Anhalt zu einer chemischen Deutungsweise. Die Annahme von Oberflächenverdichtung (nach Freundlich) erklärt dagegen die hier in Rede stehenden Prozesse auch beim Boden am besten. Daneben mag bei der Adsorption des Ammoniakgases in geringer Menge feste Lösung vorliegen.

Die vorstehenden Experimente wurden im chemisch-physiologischen Laboratorium des Landwirtschaftlichen Instituts der Königlichen Universität Halle ausgeführt.

Die Anregung zu dieser Arbeit wurde mir von Herrn Geheimrat Professor Dr. Wohltmann gegeben, welcher die Arbeit mit lebhaftem Interesse begleitete und förderte, wofür ich ihm an dieser Stelle meinen besten Dank ausspreche.

Es ist mir eine schmerzliche Pflicht, hier des inzwischen durch den Tod auf dem Schlachtfelde dahingerafften Vorstehers des Versuchslaboratoriums des Landwirtschaftlichen Instituts Dr. Franz Marshall zu gedenken, der mir durch stets bereitwillige Anleitung und wertvolle Ratschläge die Durchführung der Versuche wesentlich erleichterte.

Lebenslauf.

Ich, Ludwig Pinner, bin am 2. Februar 1890 zu Berlin geboren. Ich bin preussischer Staatsangehörigkeit und jüdischer Religion. Ich besuchte das Friedrichs-Gymnasium zu Berlin, welches ich Ostern 1908 mit dem Zeugnis der Reife verliess. Meine praktische Vorbildung empfing ich auf dem Herrn Amtsrat Schmidt-Löhme gehörigen Rittergute Wesendahl bei Wegendorf in der Mark. Im Herbst 1909 begann ich mit dem Hochschulstudium; ich studierte an den Universitäten und landwirtschaftlichen Hochschulen zu Berlin, Halle und München. Ich besuchte die Vorlesungen und Übungen folgender Herren Professoren und Dozenten:

In Berlin: Fischer, Kny, Lemmermann, Meisenheimer, Oppenheimer, Orth, Riehl, Sering, Völtz, Wagner.

In München: Brentano, Lotz, v. Mayr, Pott, Schmider, v. Soxhlet.

In Halle: Bode, Brodnitz, Conrad, Disselhorst, Haecker, Holdefleiss, Karsten, Krueger, Menzer, v. Nathusius, Schneidewind, Steinbrück, Vorländer, Wohltmann, Wolff.

Allen meinen Lehrern bin ich für die Förderung meiner Ausbildung zu Dank verpflichtet.